

Beiträge zur Schwefel-Stickstoff-Chemie

*Substitution an Thiazylhalogeniden durch
elektronegativ substituierte
Stickstoff-Nukleophile*

*Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum*

*vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Matthias Rieland
aus Siegen*

Bochum 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Beiträge zur Schwefel-Stickstoff-Chemie

Substitution an Thiazylhalogeniden durch
elektronegativ substituierte
Stickstoff-Nukleophile

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Matthias Rieland
aus Siegen

Bochum 1988

Beilage zum Sachverständigen-Verfahren

Substanzen an Tinkturen/Extrakten durch

elektronenmikroskopische

Strukturuntersuchungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie

an der Ruhr-Universität Bochum

Referent: Prof. Dr. mult. A. Haas

Korreferent: Prof. Dr. K. Wieghardt

Tag der mündlichen Prüfung: 26.4.1988

Das Original dieses Buches ist im Jahr 1871 in Berlin 1775
ausgegeben. Die Druckerei, welche es gedruckt hat, befindet
sich in Berlin.

Das Original dieses Buches ist im Jahr 1871 in Berlin 1775
ausgegeben. Die Druckerei, welche es gedruckt hat, befindet
sich in Berlin.

Für Marion Anna

Das Original dieses Buches ist im Jahr 1871 in Berlin 1775
ausgegeben. Die Druckerei, welche es gedruckt hat, befindet
sich in Berlin.

Das Original dieses Buches ist im Jahr 1871 in Berlin 1775
ausgegeben. Die Druckerei, welche es gedruckt hat, befindet
sich in Berlin.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1985 bis Januar 1988 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

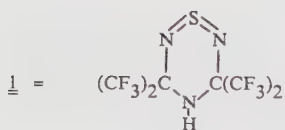
Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas,

danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die wohlwollende Förderung meiner Arbeit.

Der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Versuchsergebnisse und Folgerungen	3
2.1 Reaktion von KF mit $N_3S_3Cl_3$	3
2.2 Reaktion von Thiazylfluorid mit Difluoramin	4
2.3 Reaktion von $[(CF_3)_2N]_2Hg$ mit Thiazylhalogeniden	6
2.4 Reaktion von $(CF_3S)NH$ und $[(CF_3S)_2N]_2Hg$ mit FSN oder $F_2S=NC(O)F$	7
2.5 Reaktion von $(CF_3)_2C=NLi$ mit Thiazylhalogeniden und ihren Vorstufen	8
2.5.1 Reaktion von $(CF_3)_2C=NLi$ mit $N_3S_3Cl_3$	8
2.5.2 Reaktion von $(CF_3)_2C=NLi$ mit FSN	12
2.5.3 Reaktion von $(CF_3)_2C=NLi$ mit $F_2SNC(O)F$	15
2.6 Reaktion von $(CF_3)_2S=NH$ mit FSN	15
2.7 Zusammenfassende Betrachtung	16
3 Spektroskopischer Teil	19
3.1 Spektren des Thiazylfluorids	19
3.1.1 Schwingungsspektren des Thiazylfluorids	19
3.1.2 NMR-Daten des Thiazylfluorids	21
3.2 Spektren des 3,3,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)- 4H-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazins (<u>1</u>) und des N-(Hepta- fluorisopropyl)-N'-(hexafluorisopropylidenimino- sulfenyl)schwefeldiimids (<u>2</u>)	22
3.2.1 Schwingungsspektren von (<u>1</u>) und (<u>2</u>)	22
3.2.2 NMR-Spektren von (<u>1</u>) und (<u>2</u>)	27
3.2.2.1 ¹⁹ F-NMR-Spektren von (<u>1</u>) und (<u>2</u>)	27
3.2.2.2 ¹³ C-NMR-Spektren von (<u>1</u>) und (<u>2</u>)	29
3.3 Spektren der Zwischenstufe der Reaktion von $(CF_3)_2S=NH$ mit FSN	30



4	Experimenteller Teil	33
4.1	Apparatives	33
4.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	34
4.2.1	Darstellung des Thiazylfluorids	36
4.3	Beschreibung der Reaktionen	37
4.3.1	Reaktion von Difluoramin mit FSN	37
4.3.2	Reaktion von $[(CF_3)_2N]_2Hg$ mit $N_3S_3Cl_3$, FSN und $F_2S=NC(O)F$	38
4.3.3	Reaktion von $[(CF_3S)_2N]_2Hg$ mit FSN oder $F_2S=NC(O)F$	38
4.3.4	Reaktion von $(CF_3S)_2NH$ mit FSN	39
4.3.5	Darstellung des 3,3,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)- 4H-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazins (<u>1</u>)	39
4.3.6	Reaktion von $[(CF_3)_2C=N]_2S$ mit Cl_2	41
4.3.7	Reaktion von $[(CF_3)_2C=N]_2S$ mit $N_3S_3Cl_3$	41
4.3.8	Reaktion von $(CF_3)_2C(Cl)-N=S=N-(Cl)C(CF_3)_2$ mit NH_4Cl	41
4.3.9	Reaktion von $(CF_3)_2C=NLi$ mit $N_2S_3Cl_2$	41
4.3.10	Reaktion von $(CF_3)_2C=NLi$ mit FSN unter Caesiumfluoridkatalyse	42
4.3.11	Reaktion von $(CF_3)_2C=N-SiMe_3$ mit FSN	44
4.3.12	Reaktion von $(CF_3)_2C=NH$ mit FSN	44
4.3.13	Reaktion von $(CF_3)_2C=NLi$ mit $F_2S=NC(O)F$	44
4.3.14	Reaktion von $(CF_3)_2S=NLi$ mit $N_3S_3Cl_3$	45
4.3.15	Reaktion von $(CF_3)_2S=NH$ mit FSN	45
5	Zusammenfassung	47
6	Literaturverzeichnis	49

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Als erster Vertreter der monomeren Thiazylmonohalogenide wurde FSN 1955 durch Fluorierung von S_4N_4 mit AgF_2 in Tetrachlorkohlenstoff als Solvens dargestellt [1]. Aus FSN kann durch Reaktion mit Cl_2 das Monomer ClSN dargestellt werden [2]; gewöhnlich wird es jedoch durch Pyrolyse seines Trimeren dargestellt [2, 3]:



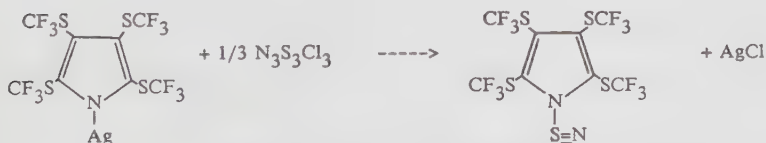
Thiazylbromid, BrSN, kann nur durch Pyrolyse von S_4N_3Br erhalten werden und muß in einer Argonmatrix isoliert und stabilisiert werden [4].

Das Thiazyljodid, ISN, ist auf diesem Wege nicht synthetisierbar und bislang unbekannt [4].



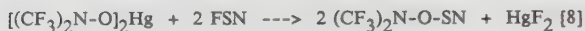
Hieraus kann abgeleitet werden, daß die Stabilität der monomeren Thiazylhalogenide von der Elektronegativität des Liganden abhängt. Mit Hilfe des Element-Verschiebungsprinzips, 1982 von HAAS vorgestellt [5] und 1984 erweitert [6], lassen sich Parahalogenide ableiten, die eine fluoridähnlich stabilisierende Wirkung auf die Thiazylfunktion haben, insbesondere dann, wenn der Thiazylrest sterisch abgeschirmt wird.

So gelang HAAS und KLARE die Synthese des bei Raumtemperatur stabilen TTP-SN [7] (TTP = Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol).



Die Struktur wurde mit Hilfe von [4 + 2] Cycloadditionen bewiesen. TTP ist dem Chlor äquivalent, insbesondere im Hinblick auf seine Elektronegativität [6].

In der Literatur wird auch eine Reaktion eines Parafluorids 2. Ableitung mit Thiazylhalogeniden beschrieben:



Da dieses Monomer im Gegensatz zum TTP-SN nicht sterisch abgeschirmt ist, trimerisiert es bei Raumtemperatur langsam, analog dem FSN [9]. Eine weitere monomere Thiazylverbindung wurde 1985 beschrieben [10]:



Das so gewonnene Thiazylpentafluoroxotellurat ist äußerst instabil und läßt sich nur bei tiefen Temperaturen handhaben, da es sonst zum isomeren Thionylimid umlagert:



Weitere Reaktionen von Parahalogeniden zu monomeren Thiazylverbindungen sind in der Literatur nicht beschrieben. Da das besondere Interesse den stickstoffhaltigen Parafluoriden gilt, insbesondere im Hinblick auf Umlagerungen und neue N-Thiazylverbindungen, sollen in dieser Arbeit die Reaktionen von elektronegativ substituierten Stickstoffmolekülen mit Thiazylhalogeniden untersucht werden.

Als Parafluoride werden folgende Verbindungen eingesetzt:

HNF_2	Parafluorid
$Hg[N(CF_3)_2]_2$	Parafluorid 1. Ableitung
$Hg[N(SCF_3)_2]_2, HN(SCF_3)_2$	Parafluoride 2. Ableitung
$H/Li-N=C(CF_3)_2$	Parafluoride 2. Ableitung
$H/Li-N=S(CF_3)_2$	Parafluoride 2. Ableitung

Als Thiazylhalogenide oder Thiazylhalogenidvorstufe werden verwendet:

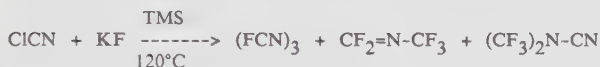


Weiterhin soll die Reaktion zwischen $LiN=C(CF_3)_2$ und $N_3S_3Cl_3$ aufgeklärt werden, bei der PETERMAN die Bildung farbloser Kristalle feststellt [11].

2 Versuchsergebnisse und Folgerungen

2.1 Reaktion von KF mit $N_3S_3Cl_3$

Bevor die Ergebnisse der Halogen-Parahalogenmetathesen beschrieben werden, soll auf die Chlor-Fluormetathesen von $Cl_3X_3N_3$ und $ClXN$ ($X = C, S$) eingegangen werden. Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten sind hierbei zu erwarten [6], da sowohl Kohlenstoff als auch Schwefel in der Oxidationsstufe +4 vorliegen. COFFMAN und TULLOCK beschreiben die Synthese von $N_3C_3F_3$ aus $N_3C_3Cl_3$ durch Chlor-Fluor-Metathese mit NaF in Tetramethylensulfon [12]. Die Reaktion von $ClCN$ mit KF in Tetramethylensulfon wird von CAMERON und TATTERSHALL [13] beschrieben:



Führt man die Reaktion analog mit $N_3S_3Cl_3$ im gleichen Lösungsmittel und KF bei $80^\circ C$ durch, so entsteht in 70 proz. Ausbeute FSN, welches nicht so schnell poly- bzw. trimerisiert wie FCN [9, 14, 15], und daher im dynamischen Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann.

Diese Darstellungsmethode des FSN ist den in der Literatur beschriebenen Verfahren [1, 16 - 23] überlegen, da die Edukte leicht zugänglich, die Nebenprodukte gut abzutrennen und keine aufwendigen Arbeitstechniken erforderlich sind. Das einzige nicht käuflich erwerbbar Edukt, $N_3S_3Cl_3$, ist einfach aus NH_4Cl , S_2Cl_2 , S_8 in katalytischen Mengen und Chlor [24, 25] darstellbar:



Auf dem Weg der Chlor-Fluormetathese sind, mit dem gleichen Fluorid und Lösungsmittel, FSN, $N_3S_3F_3$ [9] und $F_3C_3N_3$ zugänglich, wie aufgrund der Schwefel(IV)-Kohlenstoff-Analogie zu erwarten ist [6].

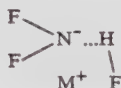
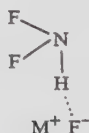
2.2 Reaktion von Thiazylfluorid mit Difluoramin

HNF_2 ist der einfachste Parafluorwasserstoff des Stickstoffs [5, 6]. Die Elektronegativität des NF_2 -Restes ist mit 3,60 – 3,64 [26a] annähernd so groß wie die des Fluors.

In der festen Phase sind die Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen über die Stickstoffatome assoziiert [26b], wie es aufgrund seiner Eigenschaft als Parafluorid des Wasserstoffs zu erwarten ist. Analog dem Hydrogenfluorid bildet Difluoramin mit Alkalimetallfluoriden Additionsverbindungen [27]:



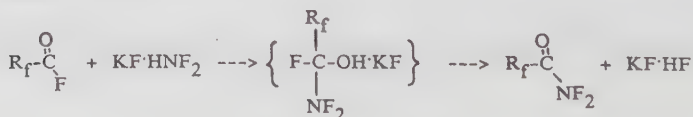
Während die HF_2^- -Struktur spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen worden ist [28, 29], sind die Strukturen von $\text{KF} \cdot \text{HNF}_2$ und $\text{RbF} \cdot \text{HNF}_2$ nur mit Hilfe von Infrarotspektren bestimmt worden [30]; exakte Bindungslängen sind jedoch unbekannt. Der Aufbau des bei Raumtemperatur extrem explosiven $\text{CsF} \cdot \text{HNF}_2$ ist jedoch nicht geklärt, da aufgrund des Datenmaterials zwischen 2 Strukturen nicht unterschieden werden kann:



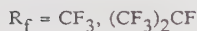
Alle Alkalimetallfluorid-Difluoramin-Addukte zerfallen unter Eliminierung von HF aus HNF_2 zu den entsprechenden Hydrogenfluoriden und Difluordiazen [27]:



Bei tiefen Temperaturen ist HNF_2 in Gegenwart von KF in der Lage, Perfluoracylfluoride durch nukleophile Substitution in die entsprechenden Perfluorcarbonsäureamide zu überführen [31]:

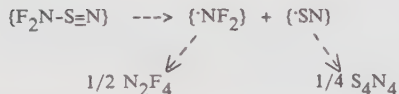
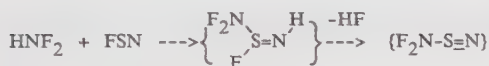


Mit Hilfe des $\text{KF} \cdot \text{HNF}_2$ -Adduktes gelingt auch die Synthese von N,N-Difluor-O-perfluoralkylhydroxylaminen [32].

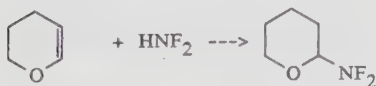


Die Reaktion von FSN mit HNF_2 wurde aus Sicherheitsgründen bei -78°C durchgeführt. Die gefundenen Produkte sind von der KF -Beteiligung unabhängig; als Hauptprodukte entstehen N_2F_4 und S_4N_4 .

Substitutionsreaktionen sind von der Bildung des $\text{KF} \cdot \text{HNF}_2$ -Adduktes abhängig [31]. Aus diesem Grunde wird für die Reaktion zwischen HNF_2 und FSN ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus vorgeschlagen:

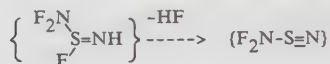


Die Reaktionszeiten sind vom Vorhandensein des KF unabhängig. Daher sollte die Bildung des $\text{KF} \cdot \text{HNF}_2$ -Adduktes nicht der die Umsetzung bestimmende Schritt sein. Die gefundenen Endprodukte sprechen für die intermediäre Bildung des N,N-Difluorthiazylamids. HNF_2 ist auch bei organischen Molekülen, analog zu Hydrogenhalogeniden, an Mehrfachbindungen addiert worden [33]:



Versuche, $\text{F}_2\text{S}=\text{NH}$ darzustellen, schlugen bislang fehl, was auf die Abspaltung von HF zurückgeführt wird [18, 34, 35]. Daher wird für die vorgeschlagene Zwischenstufe ebenfalls

eine HF-Eliminierung angenommen, wobei HF als Kaliumhydrogenfluorid abgefangen wird oder mit überschüssigem FSN zu SF_4 und NH_4F abreagiert:



2.3 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{N}_2\text{Hg}$ mit Thiazylhalogeniden

Die Reaktion des Quecksilberparafluorids 1. Ableitung mit $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ erfolgt quantitativ nach:



Bei dieser Reaktion kann angenommen werden, daß sich folgende Zwischenstufe bildet:



Diese zerfällt jedoch unter β -Eliminierung von FSN zum Perfluor-2-azaprop-1-en, welches auch beim Zerfall von $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{OSN}$ gefunden wird. Wie aufgrund der S(IV)-C-Analogie [6] zu erwarten ist, entspricht die Reaktion der des Chlorcyans [36]:

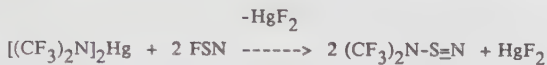


Das gewünschte Produkt dieser Umsetzung, Bis(trifluormethyl)cyanamid, läßt sich nur auf einem anderen Weg reproduzierbar darstellen [13]:



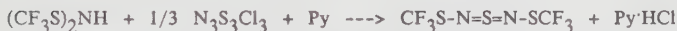
Der Bildungsmechanismus ist unklar, ebenso, warum das so gebildete $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ thermisch äußerst stabil ist [13], sich aber nicht auf dem in [36] beschriebenen Wege darstellen läßt.

$[(CF_3)_2N]_2Hg$ konnte weder mit FSN noch mit $F_2S=NC(O)F$ zur Reaktion gebracht werden, was auf die Zersetzungs-Bildungsgleichgewichte zurückgeführt werden kann:



2.4 Reaktion von $(CF_3S)_2NH$ und $[(CF_3S)_2N]_2Hg$ mit FSN oder $F_2S=NC(O)F$

Das Wasserstoffparafluorid 2. Ableitung, $(CF_3S)_2NH$, ist in einer früheren Arbeit mit $N_3S_3Cl_3$ umgesetzt worden [37]:



Py = Pyridin

Bei dieser Reaktion wird, wie bei anderen Schwefeldiimiddarstellungen aus sekundären Aminen, postuliert, daß sich zuerst eine N-Thiazylzwischenstufe bildet, die dann unter 1,3-Wanderung eines Restes zum Schwefeldiimid umlagert:



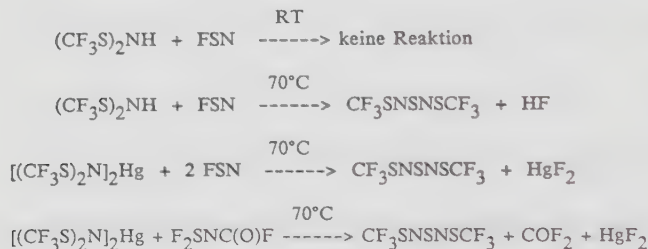
$R = CF_3S$ [37], CF_3SS [38], C_6F_5S [39]

$R = CF_3Se$ [40]

Die vorgeschlagene Zwischenstufe bildet sich mit monomerem CISO, das durch Erhitzen von $N_3S_3Cl_3$ in Lösung entsteht. Die Lösung färbt sich dabei tiefgrün, jedoch konnte bis heute nicht bewiesen werden, daß die grüne Farbe vom monomeren CISO herrührt [41] und CISO das reaktive Agens in den Reaktionen ist. Da die Reaktion von FSN mit $[(CF_3S)_2N]_2Hg$ zu dem gleichen Ergebnis führt wie die Reaktion von $(CF_3S)_2NH$ mit $(CISO)_3$, kann die monomere N-Thiazyl-Zwischenstufe angenommen werden.

Die Reaktion von $[\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}]_2\text{Hg}$ mit dem FSN-Vorläufer $\text{F}_2\text{S}=\text{NC}(\text{O})\text{F}$ [19] führt ebenfalls zum CF_3S -substituierten Schwefeldiimid; überraschend sind jedoch die drastischen Reaktionsbedingungen ($T > 70^\circ\text{C}$), unter denen FSN mit $[\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}]_2\text{Hg}$ oder mit $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ zur Reaktion gebracht werden muß. Dies steht im Widerspruch zur postulierten Instabilität des FSN [42].

Der Grund für die verminderte Reaktivität sind die geringe Nukleophilie und Basizität des $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}$ -Restes.

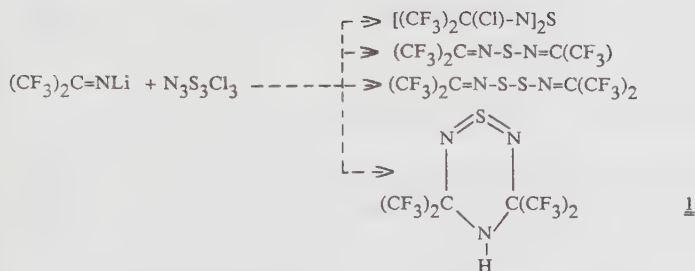


2.5 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit Thiazylhalogeniden und ihren Vorstufen

2.5.1 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$

Bei der Reaktion von Hexafluorisopropylideniminolithium mit Tris(thiazylchlorid) stellte PETERMAN die Bildung weißer Kristalle fest, die aus dem Rohprodukt sublimierten. Massenspektroskopisch war das Rohprodukt als Gemisch aus $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ zu identifizieren. Die weißen Kristalle wurden zuerst röntgenstrukturanalytisch [11] als 3,3,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-4H-1,2,4,6-thiatriazin (1) identifiziert. Die Ursache für die Bildung der NH-Funktion war unbekannt. Daher ist das System $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ /Thiazylhalogenide innerhalb dieser Arbeit von besonderem Interesse.

Bei der Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit Tris(thiazylchlorid) entstehen folgende kondensierbare Produkte:



Die Produktverteilung ist abhängig von der Reinheit des verwendeten Tris(thiazylchlorid). Üblicherweise wird $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ nach der Vorschrift von JOLLY und MAGUIRE [24] dargestellt:

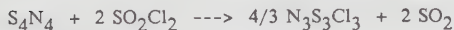


Diese Reaktion wird in einem Kolben mit Luftkühler und Trockenrohr durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird erhitzt, bis kein S_2Cl_2 mehr an der Kühlerwandung kondensiert. Neben dem gewünschten Produkt $\text{N}_2\text{S}_3\text{Cl}_2$ sublimiert dabei NH_4Cl aus dem Reaktionsgemisch heraus. Anschließend wird der Luftkühler auf einen anderen Kolben gesetzt und der Feststoff chloriert:



Das so gewonnene $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ ist daher immer mit NH_4Cl verunreinigt.

Die zweite Methode, Tris(thiazylchlorid) darzustellen, wird von BANISTER und Mitarbeitern beschrieben [43]:



Die Methode hat den Vorteil, daß S_4N_4 rein darstellbar ist, da S_4N_4 mit H_2O NH_4Cl -frei gewaschen werden kann. Anschließende Umkristallisation aus Benzol entfernt auch die Reste an S_8 im S_4N_4 [44].

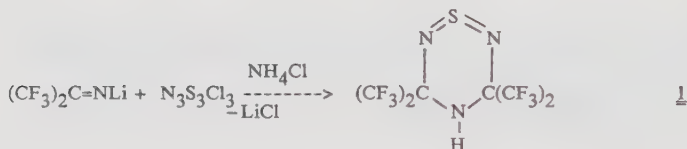
Setzt man nach [43] dargestelltes, NH_4Cl -freies Tris(thiazylchlorid) mit $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ um, so werden nur die Produkte $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}_x-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, mit $x = 1, 2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{N}=\text{S}=\text{N}-(\text{Cl})\text{C}(\text{CF}_3)_2$ gewonnen.

Ein ähnliches Ergebnis wurde auch von BANISTER und Mitarbeitern [42] bei folgender Reaktion vorgestellt:



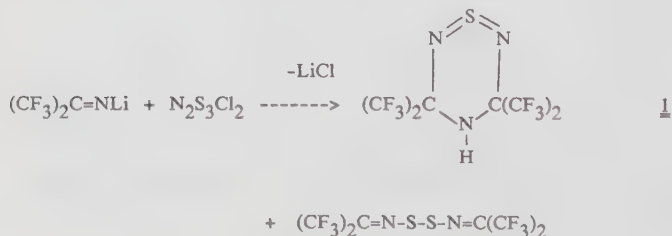
Die Bildung weiterer Produkte bei dieser Umsetzung wird nicht beschrieben.

Setzt man $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ jedoch mit NH_4Cl verunreinigtem $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ um, so kann die Ausbeute an 1 auf 11,7 % gesteigert werden:



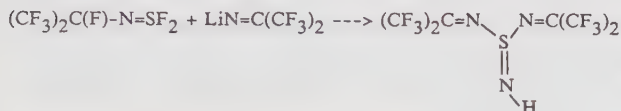
Die Ausbeute an 1 ist dabei vom NH_4Cl -Zusatz abhängig.

Daß das Ammoniumchlorid aus der Synthese von $\text{N}_2\text{S}_3\text{Cl}_2$ stammen muß, kann durch die Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit $\text{N}_2\text{S}_3\text{Cl}_2$ belegt werden:



Das Verhältnis der beiden Produkte beträgt etwa 1 : 5 zuungunsten von 1. Der Bildungsmechanismus von 1 ist jedoch unklar.

SHREEVE und SWINDELL beschreiben [45, 46] die Bildung eines Isomeren von 1:



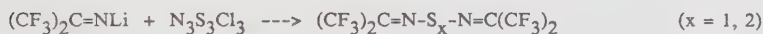
Es werden gleiche IR-, ^{19}F -NMR- und ^1H -NMR-Daten wie für 1 angegeben, jedoch unterscheiden sich die Massenspektren.

Die Struktur von 1 ist aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse [11] gesichert und durch IR-, Raman- und ^{13}C -NMR-Daten erhärtet.

Ein weiterer Unterschied liegt im Einfluß der Zugabe von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ auf die Ausbeute der Bildungsreaktion. Während bei der Darstellung des Sulfinims $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ eine Ausbeutesteigerung bewirkt, kann ein solcher Einfluß auf die Bildung von 1 nicht festgestellt werden.

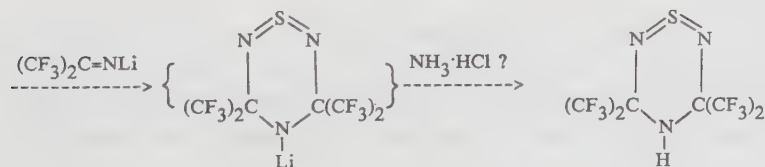
Keinen Einfluß hat auch die Zugabe von H_2O , wie ursprünglich angenommen [11], oder die Erhöhung der Reaktionstemperatur.

Experimentell kann gezeigt werden, daß folgende Einzelschritte möglich sind:



Die Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{N}=\text{S}=\text{N}-(\text{Cl})\text{C}(\text{CF}_3)_2$ mit NH_4Cl führt jedoch nicht zu 1, sondern in Spuren zu $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{Cl}$ neben dem Edukt.

Bewiesen werden kann, daß NH_4Cl die Bildung von 1 begünstigt. Wie NH_4Cl in die Reaktion eingreift, kann nicht dargelegt werden. Der in [11] vorgeschlagene Mechanismus ist nicht widerlegbar, jedoch scheidet H_2O als Protonenquelle aus:

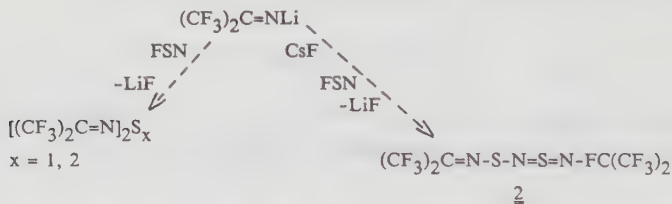


Daß $((\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}\equiv\text{N})$ als Zwischenstufe existiert, kann als gesichert angesehen werden, da die Zerfallsprodukte $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}_x-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ mit $x = 1,2$ unabhängig vom eingesetzten Thiazylhalogenid (CISN oder FSN) sind. Daher wird eine Zersetzung des monomeren CISN zu SCL_2 , S_2Cl_2 und N_2 als primärer Reaktionsschritt ausgeschlossen, da eine Zersetzung des Thiazylfluorids zu analogen Fluoriden des Schwefels unbekannt ist. Über den Mechanismus des Ringschlusses liegen keine Erkenntnisse vor.

2.5.2 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit FSN

Die Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit FSN verläuft mit und ohne Caesiumfluoridzusatz unterschiedlich.

Ohne Caesiumfluoridkatalyse sind nur $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}_x-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ mit $x = 1,2$ als Produkte nachweisbar, während bei der Reaktion mit CsF-Zusatz als Hauptprodukt $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-(\text{F})\text{C}(\text{CF}_3)_2$ (2) isoliert werden kann.



Die Isolierung weiterer Produkte gelingt trotz zweimaliger gaschromatographischer Trennung nicht, da die Retentionszeiten der Substanzen auf den vorhandenen Säulen zu ähnlich sind und eine saubere Separierung in die Einzelkomponenten verhindern.

Entscheidend für die Bildung von 2 ist offensichtlich die CsF-Katalyse. Wie CsF in die Reaktion eingreift, ist unbekannt. Die Darstellung von Caesiumschwefeldifluoridimid ist nicht eindeutig bewiesen [47], so daß die folgende Reaktion:



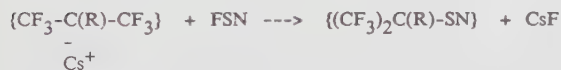
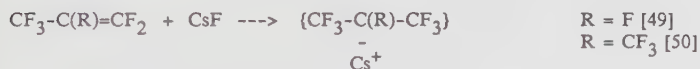
als Zwischenschritt nicht angenommen werden sollte. Andererseits gibt einer der Autoren in einem Übersichtsartikel [35] CsNSF_2 als Reaktionsprodukt zwischen FSN und CsF an.

Auch von GLEMSER und V. HALASZ wird die Bildung von CsNSF_2 als gesichert angesehen, wenn folgende Reaktion durchgeführt wird [48]:



CsNSF_2 ist die Zwischenstufe, die mit Chlor gespalten wird [48]. Dabei wird jedoch die Möglichkeit der Chlor-Fluormetathese zwischen $\text{Cl}-\text{N}=\text{SClF}$ und CsF nicht in Betracht gezogen.

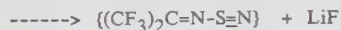
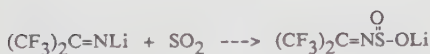
Bei der Reaktion von $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$ mit FSN in Gegenwart von CsF wird die Bildung eines Carbanions als nukleophile Zwischenstufe angenommen [49]:



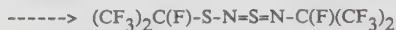
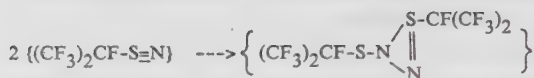
-----> Folgeprodukte

Dies steht jedoch im Widerspruch zu den obigen Annahmen einer CsNSF_2 -Zwischenstufe.

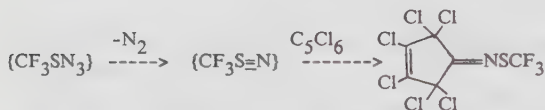
Eine weitere Möglichkeit, die Bildung von 2 zu erklären, ist die Insertion von FSN in die Lithium-Stickstoffbindung von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$, so wie sie beim isoelektronischen SO_2 beobachtet wird [51]:



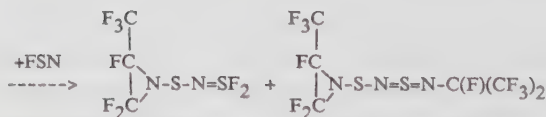
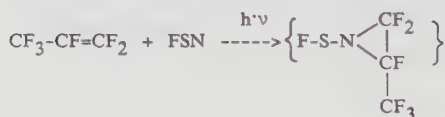
Diese Möglichkeit ist unabhängig vom Vorhandensein des Caesiumfluorids, so daß sie zur Erklärung der Bildung von 2 nicht herangezogen werden kann. Die Bildung von substituierten $\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{S}$ -Ketten wird auch von GLEMSER und Mitarbeitern beobachtet [49, 50] und mechanistisch erklärt [49]:



Mit diesem Mechanismus läßt sich jedoch nur die Bildung gleichartig substituierter N-Sulphenylschwefeldiimide erklären. Daß Perfluoralkylthiazyle als Sulphenylnitrene reagieren können, konnte von HAAS und MISCHO [52] durch eine Abfangreaktion gezeigt werden:



Die Bildung des zu 2 isomeren N-(Heptafluorisopropyl)-N'-(2,2,3-trifluor-3-(trifluormethyl)-1-aziridinylsulphenyl)schwefeldiimids [53] wird über einen Nitrenmechanismus erklärt, wenn man den Aziridinteil des Moleküls betrachtet. Über die Bildung der N-Sulphenylschwefeldiimidfunktion wird keine Angabe gemacht:

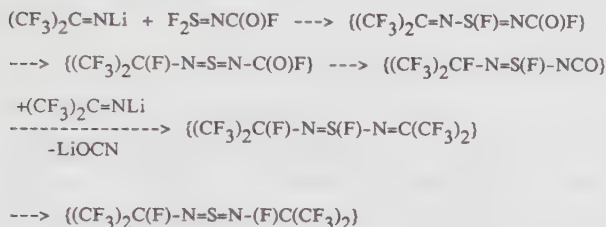


Ebensowenig wird die Bildung der Perfluorisopropylgruppe aus CF_3CFCF_2 erläutert.

Caesiumfluorid wird zwar oft als Zusatz bei Reaktionen des Thiazylfluorids benutzt, über seine Wirkungsweise werden jedoch unterschiedliche und sich widersprechende Angaben gemacht. Der Bildungsmechanismus von 2 kann nicht schlüssig erklärt werden.

2.5.3 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit $\text{F}_2\text{SNC}(\text{O})\text{F}$

Bei der Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit der FSN-Vorstufe $\text{F}_2\text{SNC}(\text{O})\text{F}$ kann als kondensierbares Produkt nur $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})-\text{N}=\text{S}=\text{N}-(\text{F})\text{C}(\text{CF}_3)_2$ isoliert werden. Daneben wird im Rückstand IR-spektroskopisch NCO^- identifiziert. Mechanistisch ist die Reaktion analog zu anderen Umsetzungen von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit Schwefeldifluorimididen zu verstehen [54]:



Die Reaktion des $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit $\text{SF}_2\text{NC}(\text{O})\text{F}$ läuft also direkt ab und nicht erst nach Pyrolyse zu FSN und COF_2 , wie bei der Umsetzung von $\text{SF}_2\text{NC}(\text{O})\text{F}$ mit $\{(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}\}_2\text{Hg}$ zu vermuten ist.

2.6 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ mit FSN

Da es bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische der Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NLi}$ mit $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ zu schweren Explosionen kam, wurde das System $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}/\text{FSN}$ untersucht. Da beide Substanzen kondensierbar und problemlos quantifizierbar sind und sich in CHCl_3 , CD_2Cl_2 und CFCl_3 gut lösen, wurde die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt.

Es kann gezeigt werden, daß FSN mit dem Sulfimin $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ unter HF-Eliminierung reagiert und die Zwischenstufe unter N_2 -Entwicklung zu $(\text{CF}_3)_2\text{S}$ und S_4N_4 zerfällt.

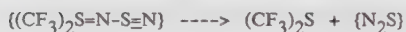
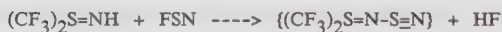
Unter der Annahme, daß $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ nukleophil das Thiazylfluorid angreift, ist als Zwischenstufe $\{(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{S}\equiv\text{N}\}$ zu erwarten, da HF eliminiert wird. Die ^{19}F -NMR-Verschiebung der Zwischenstufe beträgt -58,4 ppm, ist also ähnlich groß wie die Verschiebung von $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ (-57,6 ppm) [55].

Diese Zwischenstufe zerfällt in Lösung langsam zu N_2 , S_4N_4 und $(\text{CF}_3)_2\text{S}$.

Auch andere N-substituierte Sulfimide zerfallen unter Abspaltung von $(\text{CF}_3)_2\text{S}$ [55]:



Auf die Struktur der Zwischenstufe deuten auch die ^{14}N -NMR-Daten hin. Im ^{14}N -NMR-Spektrum finden sich 2 Signale, die nicht dem $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ oder FSN zugeordnet werden können und nach der Zersetzung nicht mehr zu registrieren sind (-130,7 ppm, +196,8 ppm gegen CH_3NO_2 (ext.)). Als Zerfallsprodukte werden gefunden und nachgewiesen: N_4S_4 , N_2 , NH_4F , SF_4 und CF_3SCF_3 . Daher wird untenstehende Reaktionsfolge vorgeschlagen:



2.7 Zusammenfassende Betrachtung

Sterisch ungehinderte N-Thiazylverbindungen lassen sich nicht auf den untersuchten Wegen darstellen, da sie nach unterschiedlichen Mechanismen zu stabilen Endprodukten zerfallen oder umlagern.

Die gefundenen Endprodukte stehen im Einklang mit der Bildung einer N-Thiazyl-zwischenstufe, die nach unterschiedlichen Mechanismen zerfällt.

Entscheidend für die Stabilisierung neuer Thiazylverbindungen ist vermutlich die Hemmung der Umlagerung oder Zersetzung.

Durch die sterische Abschirmung ist die N-Thiazylfunktion im TTP-SN stabil [7]. Reines $(CF_3)_2NOSN$ ist labil und zerfällt bei Zimmertemperatur langsam zu $CF_3-N=CF_2$ und $(NSOF)_3$, wofür eine 1,3-Fluorwanderung angenommen wird [8b]. Im geringen Maße zerfällt es unter homolytischer Spaltung der S-O-Bindung; für (F_2N-SN) wird ebenso eine homolytische Spaltung angenommen.



Für $((CF_3)_2N-S\equiv N)$ wird eine 1,2-Eliminierung von FSN angenommen.



Die 1,3-Wanderung eines Restes ($R = CF_3S, CF_3Se, CF_3SS, C_6F_5S$) führt zu N,N'-disubstituierten Schwefeldiimiden [37 - 40].



Die Zersetzung von $((CF_3)_2C=N-S\equiv N)$ unter Stickstoffabspaltung führt zu $(CF_3)_2C=N-S_X-N=C(CF_3)_2$ mit $x = 1,2$; analoge Ergebnisse erhält man mit aliphatischen Aminen [56]:



Bei der Zugabe von NH_4Cl oder CsF werden jedoch neben den bekannten Verbindungen die neuen Verbindungen 1 und 2 gebildet.

$((CF_3)_2S=N-SN)$ zerfällt unter Spaltung der S=N-Bindung zu CF_3SCF_3 , N_2 und S_4N_4 . CF_3SCF_3 ist auch das Hauptprodukt der Reaktion des $(CF_3)_2S=NLi$ mit CF_3SCl , CF_3SOCl , SF_5Cl u.a. [55].

Neben dem elektronenziehenden Effekt der Substituenten ist für die Stabilität der N-Thiazylverbindungen die Hemmung der Zersetzung oder die Komplexierung der Thiazylfunktion [57] entscheidend.

Als N-Thiazylierungsmittel werden $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$, FSN und SF_2NCOF verwendet. $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$ und FSN sind in ihrer Reaktivität vergleichbar. Die durchgeführten Reaktionen zeigen, daß $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ so reagiert, als wäre es monomer, da in der Regel die gleichen Produkte erhalten werden wie bei Reaktionen mit FSN.

Gegenüber $\{(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}\}_2\text{Hg}$ verhält sich $\text{F}_2\text{SNC(O)F}$ wie eine FSN-Quelle; mit $(\text{CF}_3)_2\text{C=NLi}$ reagiert es jedoch wie ein SF_4 -Derivat.

3 Spektroskopischer Teil

3.1 Spektren des Thiazylfluorids

Obwohl FSN seit 1955 bekannt ist [1], sind von ihm nicht alle spektroskopischen Daten veröffentlicht worden.

Das erste IR- und ^{19}F -NMR-Spektrum wurden 1961 publiziert [58]. Von DUNCAN und Mitarbeitern wurde 1984 eine Arbeit über Tieftemperatur-IR-Spektren des FSN und seiner Addukte publiziert [59]. Nicht in der Literatur bekannt sind bislang Raman- und ^{14}N -NMR-Daten.

3.1.1 Schwingungsspektren des Thiazylfluorids

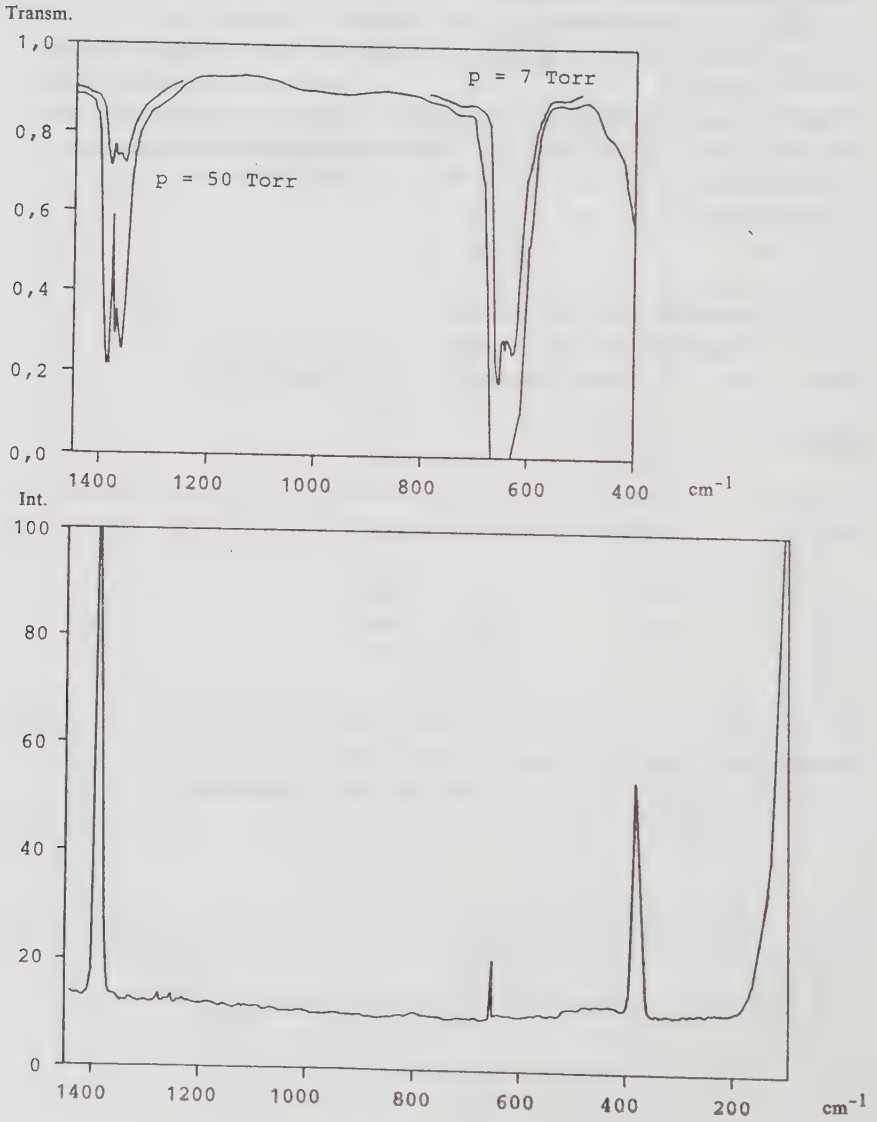
In Abb. 1 sind das IR- und das Ramanspektrum von FSN gegenübergestellt.

Tabelle 1: Schwingungsspektren des FSN

IR (gasf.) (cm^{-1})	IR (fest) (cm^{-1}) [59]	Int.	Raman (fest) (cm^{-1})	Int.	Zuordn. [58]
1372	1380	s	1385	s	$\nu(\text{S}\equiv\text{N})$
642	588	vs	650	w	$\nu(\text{S}-\text{F})$
366 [58]	372	s	380	m	$\delta(\text{NSF})$

Die Zuordnung wird aus der Literatur übernommen. Für den Unterschied der $\nu(\text{S}-\text{F})$ zwischen Raman- und IR-Spektrum bei -196°C ist keine Erklärung zu finden, zumal die gefundenen Ramandaten gut mit den IR-Daten des Gasspektrums übereinstimmen.

Abb. 1: IR- und Ramanspektrum von FSN



3.1.2 NMR-Daten des Thiazylfluorids

Vom Thiazylfluorid sind folgende NMR-Daten ermittelt worden:

^{19}F -NMR:	$\delta = +238,5$ (CFCl_3 , int.)
	$\delta = +234$ (CFCl_3 , int.) [18]
	$\delta = +233,9$ (CFCl_3 , ext.) [58]
^{14}N -NMR:	$\delta = -115,5$ (CH_3NO_2 , ext.)

Gemessen als 15 proz. Lösung in C_6D_6 .

Umgerechnet auf NH_3 (l) bei 25°C beträgt die Verschiebung $\delta = +264,7$. Gegenüber F_3SN ist FSN tieffeldverschoben ($-115,5$ gegenüber $-243,4$ ppm für F_3SN [60]). Dies wird aufgrund theoretischer Berechnungen erwartet, jedoch ist der experimentelle Unterschied zum F_3SN kleiner als angenommen [61].

3.2 Spektren des 3,3,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-4H-1 λ^4 ,2,4,6-thiatriazins und des N-(Heptafluoropropyl)-N'-(hexafluoropropylideniminosulphenyl)schwefeldiimids 2

3.2.1 Schwingungsspektren von 1 und 2

Aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse [11] ist der Aufbau von 1 bekannt. Dieses Molekül gehört der Punktgruppe C_{2v} an; das Wasserstoffatom am Stickstoff liegt in derselben Ebene wie die Ringatome.

In Abb. 3 sind das IR- und Ramanspektrum von 1, in Abb. 4 die entsprechenden Spektren von 2 abgebildet. In den Tabellen 2 und 3 wird jeweils eine Zuordnung der Schwingungen vorgeschlagen.

Abb. 2: Struktur von 1 [11]

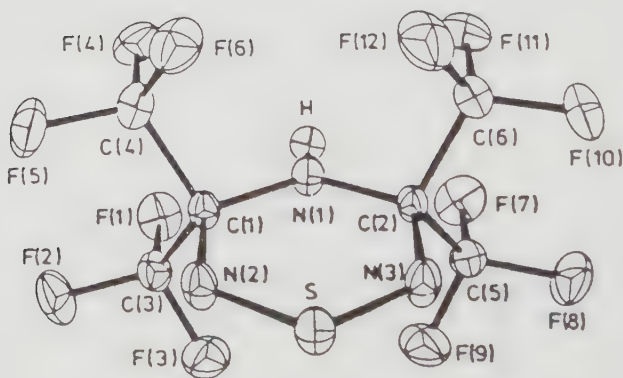
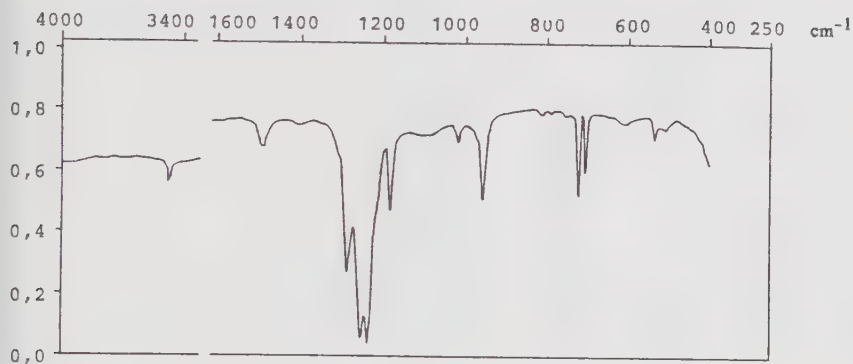


Abb. 3: IR- und Ramanspektrum von 1



Transm.

Int.

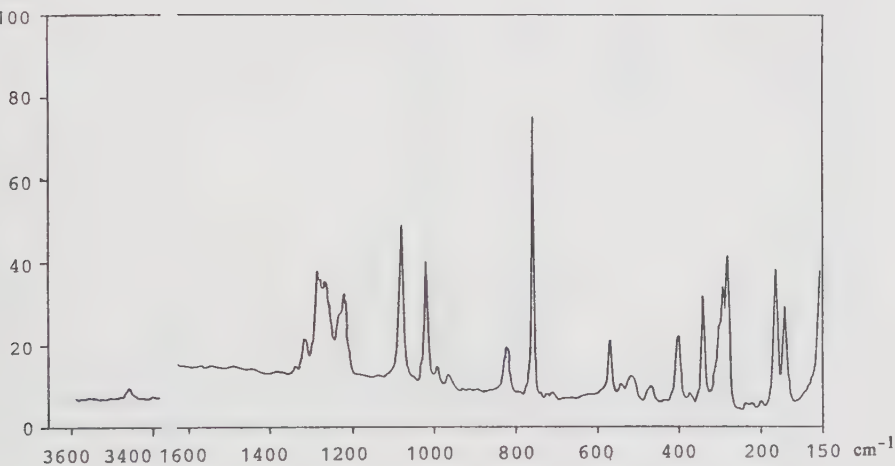
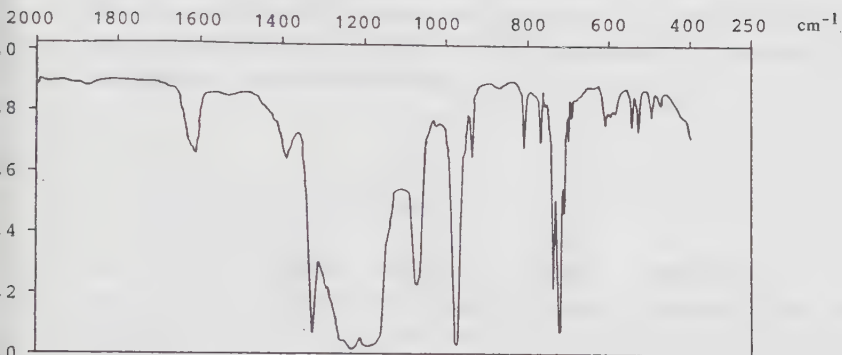


Tabelle 2: Schwingungsspektroskopische Daten des 3,3,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-4H-1λ⁴,2,4,6-thiatriazins (I)

IR	Int.	Ra	Int.	Zuordnung
3460	m	3460	w	ν (N-H)
1490	m			δ (N-H)
1320	sh	1320	w	ν _{as} (NSN)
1285	m-s	1280	m, br	ν _{as} (CF ₃)
1250	vs	1260	m, br	ν _{as} (CF ₃)
1233	vs	1225	m, br	ν _s (NSN)
1180	m-s			ν _s (CF ₃)
1085	s			ν _s (C-CF ₃)
1016	m	1025	s	ν _s (C-N-C)
953	m-s	960	w	δ (CCC)
815	vw	823	m	
760	vw	760	s	δ (CF ₃)
721	m-s			δ (CF ₃)
705	m-s			δ (CF ₃)
		575	m	
541	m	550	w	
510	w	520	w	
480	w			
408	m			
345	m			
400	s			
380	s			
170	m-s			
145	m			

Abb. 4: IR- und Ramanspektrum von 2



nsn.

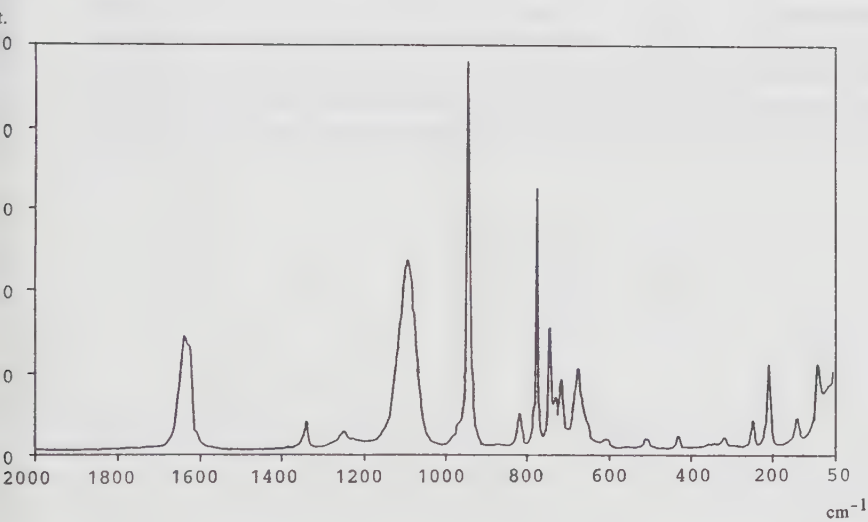


Tabelle 3: Schwingungsspektroskopische Daten des N-(Heptafluorisopropyl)-N'-(hexafluorisopropylideniminosulphenyl)-schwefeldiimids (2)

IR	Int.	Ra	Int.	Zuordnung
1620	w	1640	m, br	ν (C=N)
1333	m	1340	w	$\nu_{as}^{(NSN)}$
1240	s	1250	w	$\nu_{as}^{(CF_3)}$, (NSN)
1209	s	1210	vw	$\nu_{as}^{(CF_3)}$
1188	s	n.b.		$\nu_s^{(CF_3)}$, (CF)
1080	m	1095	s	ν (CN)
978	s	980	sh	δ (CCC)
942	w	948	vs	δ (CFN)
815	w	820	w	
774	w	780	s	δ (CF ₃)
740	m	740	m	δ (CF ₃)
725	s	720	w	ν (SN)
710	m	675	w (br)	
598	w	610	w	
557	w	n.b.		
539	w	n.b.		
		510	w	
		430	w	
		320	w	
		250	w	
		210	m	
		140	w	
		80	m	

3.2.2 NMR-Spektren von 1 und 2

Von den Verbindungen 1 und 2 wurden sowohl ^{19}F - als auch ^{13}C -NMR-Spektren vermessen, um die angenommenen Strukturen zu beweisen.

Dazu war es notwendig, die bekannten Substanzen $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ebenfalls ^{13}C -NMR-spektroskopisch zu vermessen, da keine entsprechenden Daten literaturbekannt sind.

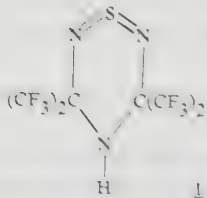
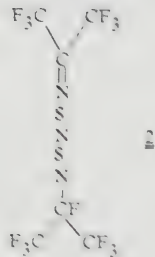
3.2.2.1 ^{19}F -NMR-Spektren von 1 und 2

Die ^{19}F -NMR-Verschiebung der CF_3 -Gruppen ist stark strukturabhängig. Sind zwei von ihnen an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff gebunden, beträgt die Verschiebung typischerweise -65 bis -72 ppm, wie aus Tabelle 4 zu entnehmen ist. Für sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff als nächstem Nachbarn zu 2 CF_3 -Gruppen gilt -74 bis -82 ppm als charakteristisch.

Anhand der ^{19}F -NMR-Daten ist zu erkennen, daß in 1 die CF_3 -Gruppen an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gebunden sein sollten.

2 enthält offensichtlich zwei verschiedene fluorhaltige Reste. Der Heptafluorisopropyl-Rest ist an ein Stickstoffatom gebunden, wie an der $^3\text{J}(\text{CF}_3-\text{CF})$ von 4,8 Hz erkannt werden kann. Für Schwefel-(+II)-gebundene Heptafluorisopropylgruppen beträgt die Kopplungskonstante ca. 10 Hz [49].

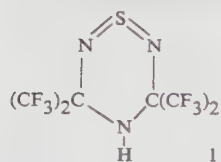
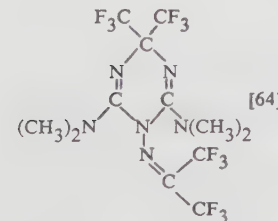
Tabelle 4: ^{19}F -NMR-Daten von Hexafluorisopropylidenimin-Derivaten

Substanz	δ	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$	Lit.
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-71,4 (s)		[62]
$[(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}]_2\text{S}$	-69,9 (s)		[62]
$[(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}]_2\text{S}_2$	-67,7 (s)		[63]
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{SCH}_3$	-69,3 (s)		[63]
$(\text{CF}_3)_2\text{CCl}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$	-74,1 (s)		[63]
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	-79,6 (d)	4,5 Hz	[46]
	-145,3 (sept)		
 1	-79,95 (s)		
 2	-67,0 (s)		
	-137,5 (sept)		
	-79,7 (d)	4,8 Hz	

3.2.2.2 ^{13}C -NMR-Spektren von 1 und 2

In Tab. 5 werden die gemessenen ^{13}C -NMR-Daten dieser Arbeit und Daten von Burger et al. [64] zusammengestellt:

Tabelle 5: ^{13}C -NMR-Daten von Hexafluorisopropylidenimin-Derivaten

Verbindung	δ	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$
 <u>1</u>	120,5 69,8	290,0	32,5
 <u>2</u>	117,3 133,6 98,2 119,2	280,6	38,8 35,7 31,9
$[(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}]_2$	116,9 139,6	282,3	38,2
$[(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{N}=\text{S}]_2$	118,9 98,5	288,3 247,0	31,6 36,2
 [64]	123,2 77,7 117,6 122,7 120,6	288 282 276,5	29,2 36,1

Anhand der ^{13}C -NMR-Daten läßt sich die Struktur von 1 eindeutig von dem Isomeren $[(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}]_2\text{S}=\text{NH}$ unterscheiden, da die CF_3 -Gruppen mit Sicherheit an sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome gebunden sind. Die gefundenen ^1J - und ^2J -Kopplungen mit den Fluor-
atomen sind in den zu erwartenden Größenordnungen [65].

Durch das ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Struktur von 2 ebenfalls zu belegen; wie anhand der ^{19}F -NMR-Daten anzunehmen, müssen in dem Molekül folgende Fragmente vorkommen:



Aufgrund der beschriebenen Daten, des Massenspektrums und der Elementaranalyse ist nur die postulierte gewinkelte, nicht planare Struktur von 2 möglich:



Über die Konfiguration der Schwefeldiimidfunktion kann jedoch keine Aussage gemacht werden.

3.3 Spektren der Zwischenstufe der Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ mit FSN

Die Reaktion zwischen $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ und FSN wurde sowohl ^{19}F - als auch ^{14}N -NMR-spektroskopisch verfolgt. In Tabelle 6 sind die gefundenen NMR-Daten und Vergleichsdaten zusammengefaßt.

^{19}F -NMR-spektroskopisch kann anhand der Daten gezeigt werden, daß $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ mit FSN reagiert und daß dabei HF abgespalten wird.



Das ^{19}F -NMR-Datum der instabilen Zwischenstufe ist in der erwarteten Größenordnung, wie die Daten von $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NC}(\text{O})\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ zeigen. Die ^{14}N -NMR-Daten sind wie folgt zu erklären:

Durch die Thiazilyierung des Stickstoffatoms wird dieses sehr stark entschirmt, so wie man es für die Halogenatome im CISO und FSN theoretisch herleiten kann. Für die ^{35}Cl -Resonanz wird ein Tieffeldshift von ca. 220 ppm gegenüber SOCl_2 erwartet, während der Tieffeldshift von FSN gegenüber SOF_2 157 ppm beträgt [73].

Daher sollte die Thiazylierung des Stickstoffatoms einen Tieffeldshift im ^{14}N -NMR-Spektrum bewirken. Die Größenordnung (312ppm) ist jedoch überraschend. Aufgrund des Mangels an Vergleichsdaten kann diese Annahme nicht bewiesen werden.

Das Entstehen einer N-Thiazylverbindung kann auch aufgrund der Zersetzungsprodukte angenommen werden:



Diese Produkte können ebenso alle NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Tabelle 6: NMR-Daten der Reaktion zwischen $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ und FSN; Vergleichsdaten

Zeit	Kern	δ	Zuordnung	Lit.
0	$^{14}\text{N}^{\text{a}}$	-350,4	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$	
	$^{14}\text{N}^{\text{b}}$	-115,5	FSN	
	^{19}F	-68,4	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$	[66]
	^{19}F	+234,0	FSN	[18]
10 min	^{19}F	-38,1	CF_3SCF_3	[67]
		-49,8	CF_3SSCF_3	[68]
		-58,4	$\{(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{S}\equiv\text{N}\}$?	
		-67,7	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$	[66]
		-163,0	HF/F^-	
	$^{14}\text{N}^{\text{a}}$	-350,6	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$	
		-130,7	$\{(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{S}\equiv\text{N}^*\}$	
		+196,8	$\{(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}^*-\text{S}\equiv\text{N}\}$	
	^{19}F	-38,1	CF_3SCF_3	[67]
		-49,8	CF_3SSCF_3	[68]
		-164,0	HF/F^-	
18 h	$^{14}\text{N}^{\text{a}}$	-45,5	?	
		-69,8	N_2	[69]
		-254,0	S_4N_4	[70]
		-332	NH_4	[71]
	^{19}F	-57,6	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	[55]
Vergleichs- verbindungen	^{19}F	-57,8	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$	[55]
		-56,7	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$	[55]

Anmerkungen:

a: gemessen in CD_2Cl_2 gegen CH_3NO_2 (l, ext.), $T = 25^\circ\text{C}$

b: gemessen in C_6D_6 gegen CH_3NO_2 (l, ext.), $T = 25^\circ\text{C}$

Umrechnung auf NH_3 (l) als Standard: +380,23 [72]

4 Experimenteller Teil

4.1 Apparatives

Aufgrund der Oxidations- oder Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Verbindungen wurden alle Reaktionen unter Luft- und Wasserausschluß durchgeführt.

Substanzen, die einen ausreichenden Dampfdruck haben, wurden in Vakuumapparaturen mit Young-Hähnen gehandhabt. Für empfindliche Feststoffe wurden über Phosphorpentoxid getrocknetes Argon oder ebenso getrockneter Stickstoff als Schutzgas verwendet.

Thermisch instabile Substanzen wurden in Glasröhrchen eingeschmolzen und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufbewahrt.

Quantitative Elementarbestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel sind im mikroanalytischen Laboratorium des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt worden.

Infrarotspektren wurden an einem Bruker Spektrometer IFS 85FT oder einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer 398 im Bereich $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

Festkörper wurden als Nujolverreibung, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Scheiben vermessen, sofern deren Dampfdruck zur Aufnahme eines Gas-IR-Spektrums in einer 10 cm langen Glasküvette mit KBr-Scheiben nicht ausreichte. Zur Beschreibung der Intensität der Banden werden folgende Abkürzungen benutzt:

w = schwach, m = mittel, s = stark, vw = sehr schwach, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter

Raman-Spektren wurden an einem Raman-Spektrometer des Typs T800 der Firma Coderg an der Universität Dortmund aufgenommen. Als monochromatische Lichtquelle dienten Laser der Firma Spektra-Physics: ein Argon-Laser der Serie 2000 und ein Krypton-Laser des Typs 164.

Als Probenraum dienten Kapillarröhrchen. Thermisch labile Verbindungen wurden als Feststoff, gekühlt mit flüssigem Stickstoff, vermessen. Die Intensitäten werden wie oben gekennzeichnet.

Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT-CH-5- oder -7-Spektrometer bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die Energie des Ionenstroms betrug 70 eV. Gasförmige Verbindungen wurden mit einem 80 eV-Gerät QMS 311 der Firma Balzer vermessen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem HX 60 CW-, einem WP 80 PFT-, einem WM 250 PFT- oder einem AM 400 PFT-NMR-Gerät der Firma Bruker durchgeführt. ^{19}F -NMR-Messungen erfolgten in C_6F_6 , ^{13}C - und ^1H -NMR-Messungen in CDCl_3 . Die chemischen Verschiebungen werden auf Me_4Si oder CFC_3 bezogen. ^{14}N -NMR-Untersuchungen wurden in unterschiedlichen Lösemitteln durchgeführt. Die chemische Verschiebung wird auf CH_3NO_2 bezogen. Die Meßtemperatur betrug 25°C . Die Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt:

s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett, sept = Septett, br = breit

Analytische Gaschromatogramme wurden mit einem Varian 2700 mit WLD und einer OV 101 - 10 % auf Chromosorb PNAW-Säule erstellt.

Die präparative gaschromatographische Trennung erfolgte mit Hilfe eines Perkin-Elmer F21-Gaschromatographen. Als Säulen wurden benutzt:

3 m lange OV 101 10 % auf Chromosorb PNAW 6 mm O mit $\dot{V}_{\text{He}} = 80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

4,5 m lange OV 17 10 % auf Chromosorb PNAW 6 mm O mit $\dot{V}_{\text{He}} = 80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Detektor: WLD

GC-MS-Kopplung: Perkin-Elmer Gaschromatograph 8420 und Massenspektrometer MAT 700 der Firma Finnigan.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Sofern bei den Ausgangsverbindungen spektroskopische Daten angegeben sind, handelt es sich um erstmals gemessene Werte oder um nicht publizierte Daten, wenn keine Literaturstelle angegeben wird.

Hexafluorisopropylidenimin wird nach MIDDLETON und KRESPAN [74] aus Hexafluoraceton und Ammoniak dargestellt.

Hexafluorisopropylideniminolithium, *N*(Trimethylsilyl)-*hexafluorisopropylidenimin* und *Bis*(*hexafluorisopropylidenimino*)sulfid werden nach den Vorschriften von SWINDELL, BABB, OVELETTE und SHREEVE [62] präpariert.

Bis(hexafluorisopropylidenimino)disulfid und *Bis(2-chlorohexafluorisopropyl)schwefeldiimid* werden gemäß den Angaben von METCALF und SHREEVE [63] dargestellt.

$[(CF_3)_2C=N-S]_2$: ^{13}C : $\delta(CF_3) = 117,0$ (q) $^1J(^{13}C-^{19}F) = 282,0$ Hz
 $\delta(C(CF_3)_2) = 140,0$ (sept) $^2J(^{13}C-^{19}F) = 38,0$ Hz

Bis(trifluormethyl)sulfimid wird nach MORSE und SHREEVE [66] aus $(CF_3)_2SF_2$ und NH_3 dargestellt.

Ramandaten: 3047/3070 (w), 1210 (w), 1155 (w), 1125 (w), 1080 (w), 1020 (m), 750 (vs), 580 (w), 560 (m), 530 (vw), 460 (m), 390 (vs), 285 (vs), 235 (s), 195 (w), 155 (w)

^{13}C -NMR: $\delta = 130,8$ (q) $^1J(^{13}C-^{19}F) = 312,5$ Hz

^{14}N -NMR: $\delta = -350,4$ (s)

gemessen als 5 proz. Lösung in CD_2Cl_2

Lithiumbis(trifluormethyl)sulfimid wird nach den Angaben von MORSE und SHREEVE [55] dargestellt.

Quecksilberdi(bistrifluormethylsulphenyl)amid wird nach FLEGLER und HAAS [75] dargestellt.

Quecksilberdi(bistrifluormethyl)amid wird gemäß den Angaben von YOUNG, TSOUKALAS und DRESDNER [76] aus Pentafluor-2-azaprop-1-en und Quecksilberdifluorid dargestellt.

Tris(thiazylchlorid) wird nach der Vorschrift von ALANGE, BANISTER und BELL [43] aus S_4N_4 und SO_2Cl_2 oder nach der Vorschrift von JOLLY und MAGUIRE [24] dargestellt.

Thiodithiazylchlorid wird gemäß den Angaben von JOLLY und MAGUIRE [24] aus S_2Cl_2 , NH_4Cl und S_8 dargestellt.

N-Fluorcarbonylschwefeldifluoridimid wird nach der Vorschrift von CLIFFORD und KOBAYASHI [77] aus $Si(NCO)_4$ und SF_4 hergestellt.

Darstellung des Difluoramins gemäß PARKER und FREEMAN [78]:

Da Difluoramin bei tiefen Temperaturen zu spontanen Explosionen neigt, wird die Synthese unter großen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt.

Weil die Ausbeute variiert, ist es oft nötig, aus Sicherheitsgründen einen Teil des entstandenen Difluoramins durch "Abblasen" mit Argon zu vernichten.

Die verwendeten Glasgeräte werden mit Königswasser und destilliertem Wasser gereinigt und im Feinvakuum (10^{-3} - 10^{-4} Torr) ausgeheizt.

Die Apparatur besteht aus einem 250 ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter mit Druckausgleich, der über 4 U-Rohrkühlfallen an eine Vakuumapparatur angeschlossen wird (-20°C , -78°C , -130°C , KOH oder NaOH-Perlen). Im Kolben werden 50 ml einer ca. 0,2 m N,N-Difluorharnstofflösung [79] vorgelegt. Dazu werden bei Zimmertemperatur 100 ml 50 proz. Schwefelsäure zugetropft und anschließend 1 h auf 80°C erhitzt. Nachdem die Gasentwicklung geendet hat, wird 5 min. mit Argon gespült. Das Produkt befindet sich in den -130°C - und -78°C -U-Rohrkühlfallen. Das Produkt aus der -78°C -Kühlfalle wird im dynamischen Vakuum in die -130°C -U-Rohrfalle kondensiert. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt, um CO_2 und ggf. SiF_4 vom Difluoramin zu trennen.

Ausbeute: ca. 1 - 3 g

^{14}N -NMR: $\delta = -56,9$, gemessen bei 3 atm in einem NMR-Rohr mit Teflonventil;

4.2.1 Darstellung des Thiazylfluorids

In einem ausgeheizten 200 ml-Kolben werden unter Schutzgas 100 g (1,726 mol) getrocknetes Kaliumfluorid, 80 ml wasserfreies Tetramethylensulfon und 14,0 g (57,3 mmol) Trithiazyltrichlorid suspendiert. Der Kolben wird über drei U-Rohr-Kühlfallen (-78°C , -125°C , -196°C) an eine Vakuumapparatur angeschlossen und unter Rühren im dynamischen Vakuum schnell auf $80 - 85^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Gasentwicklung beginnt nach ca. 10 Minuten und ist nach 2 Stunden beendet, wobei das Rohprodukt in die auf -125°C gekühlte Falle kondensiert wird. Dieses Kondensat wird 30 Minuten auf -50°C erwärmt und erneut über drei U-Rohr-Kühlfallen (-78°C , -125°C , -196°C) fraktionierend kondensiert. Das Spuren von Chlor enthaltende FSN befindet sich in der auf -125°C gekühlten Falle und wird zur Entfernung von Chlorspuren auf Quecksilber kondensiert und bei 0°C 30 Minuten gerührt. Das so erhaltene FSN wird in Glasröhrchen kondensiert und in flüssigem Stickstoff aufbewahrt.

Ausbeute: 7,7 g (68,9 %)

IR (Gas): 1372 (s), 640 (vs). Diese Banden stimmen mit Literaturangaben überein [58].

Raman (fest, -196°C): 1385 (s), 650 (w), 380 (m) cm^{-1} .

^{19}F -NMR:

$$\delta = +238,5$$

$$\delta = +234 [18]$$

$$\delta = +233,8 (\text{CFCI}_3 \text{ ex.}) [58]$$

^{14}N -NMR:

$$\delta = -115,5, \text{ gemessen als 15 proz. Lösung in } \text{C}_6\text{D}_6$$

4.3 Beschreibung der Reaktionen

4.3.1 Reaktion von Difluoramin mit FSN

In einer U-Rohrfalle mit Teflonventilen werden 3 g KF vorgelegt und im Feinvakuum scharf getrocknet. Darauf werden 0,7 g (10,8 mmol) FSN und 5 ml CFCI_3 oder CH_2Cl_2 kondensiert. Das Gemisch wird auf 0°C aufgewärmt und durch Rühren homogenisiert. Anschließend wird die Mischung auf -140°C abgekühlt (kein $\text{N}_2(1)!!$).

Auf die Mischung werden im statischen Vakuum 0,5 g (9,4 mmol) NF_2H kondensiert. Man erwärmt die U-Rohrfalle auf -78°C und rührt bei dieser Temperatur 5 Tage.

Durch Abkühlen der Mischung auf -140°C kann das entstehende Produkt leicht von den Nebenprodukten und Lösemitteln getrennt werden.

Es werden 0,3 g (2,9 mmol) N_2F_4 gewonnen und IR-, ^{19}F -NMR- und massenspektroskopisch identifiziert [82 - 84]. Massenspektroskopisch ist im Gasgemisch SF_4 nachweisbar, wenn nicht KF als HF-Fänger benutzt wird.

Um sicherzustellen, daß die Tetrafluorhydrazinbildung auf der Reaktion zwischen FSN und NF_2H beruht, wurde die Umsetzung ohne KF wiederholt. Die Tetrafluorhydrazinbildung ist reproduzierbar. Nach Abziehen des Solvens wird der Feststoff IR- und massenspektroskopisch untersucht. Der Feststoff erweist sich als ein Gemisch aus S_4N_4 (IR + Masse) [85 - 87], S_8 (Masse) und Ammoniumfluorid (IR).

4.3.2 Reaktion von $[(CF_3)_2N]_2Hg$ mit $N_3S_3Cl_3$, FSN und $F_2S=NC(O)F$

In einer U-Rohrfalle mit Teflonventilen werden 0,7 g (8,9 mmol) $N_3S_3Cl_3$ vorgelegt und auf $-196^\circ C$ gekühlt. Dazu werden 8 ml $CFCl_3$ kondensiert. Im dynamischen Vakuum werden zu dieser Mischung 2,2 g (4,4 mmol) $[(CF_3)_2N]_2Hg$ kondensiert und bei Zimmertemperatur 3 h gerührt. Durch fraktionierende Kondensation werden 1,1 g (8,3 mmol) $F_2C=N-CF_3$ in der $-196^\circ C$ -Kühlfalle, 0,5 g (7,7 mmol) FSN in der $-120^\circ C$ -Kühlfalle und 1,2 g (4,4 mmol) $HgCl_2$ gewonnen.

Die Produkte werden IR- und massenspektroskopisch (FSN [58] und $(CF_2=N-CF_3)$ [81]) oder naßchemisch nachgewiesen.

Wird die gleiche Umsetzung mit Thiazylfluorid durchgeführt, kann keine Reaktion beobachtet werden.

Bei dem Versuch, $[(CF_3)_2N]_2Hg$ mit $F_2S=NC(O)F$ zur Reaktion zu bringen, kann nur die Thermolyse von $F_2S=NC(O)F$ zu FSN und COF_2 beobachtet werden.

4.3.3 Reaktion von $[(CF_3S)_2N]_2Hg$ mit FSN oder $F_2S=NC(O)F$

Zu 6 g (9,5 mmol) $[(CF_3S)_2N]_2Hg$ werden 1,24 g (19 mmol) FSN oder 2,5 g (19 mmol) $F_2S=NC(O)F$ und 10 ml $CFCl_3$ kondensiert und 18 h auf $70^\circ C$ erhitzt. Durch fraktionierende Kondensation werden 3,9 g $CF_3SNSNSCF_3$ (13 mmol = 68 %) erhalten und IR-, ^{19}F -NMR- und elementaranalytisch identifiziert [80].

4.3.4 Reaktion von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ mit FSN

In ein 5 mm-NMR-Rohr mit 6 mm-Ansatzstück zum Abschmelzen werden 0,2 g $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$, ca. 0,1 g FSN und ca. 0,5 ml CFCl_3 kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur ist ^{19}F -NMR-spektroskopisch keine Reaktion feststellbar, auch nicht nach 18 h. Erst Erhitzen auf 80°C führt innerhalb von 3 h zu einem ca. 10 proz. Umsatz von $\text{CF}_3\text{-S-N=S=N-S-CF}_3$ und SiF_4 (durch Reaktion der Glaswand mit HF).

4.3.5 Darstellung des 3,3,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-4H-1 λ^4 ,2,4,6-thiatriazins (1)

Zu 10,94 g (64 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{C=N-Li}$ in einer Glasbombe mit Teflonventil werden 30 ml Methylenchlorid kondensiert und auf -78°C erwärmt. Im Argon-Gegenstrom werden 5,2 g (21,3 mmol) $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ und 1,1 g (20,6 mmol) NH_4Cl zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird bei -196°C entgast und nach dem Schmelzen des Lösemittels schnell auf 80°C erhitzt und 24 h bei dieser Temperatur kräftig gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich zu Beginn der Reaktion grün und nach 2 - 3 h rotbraun.

Durch fraktionierende Kondensation wird das Produktgemisch vom Lösemittel befreit (1 große Kühlfalle, -196°C ; 2 U-Rohrfallen mit Teflonventilen, -40°C und -78°C). Das Produkt kristallisiert an der Wand der -40°C -Falle, während das Lösemittel in der -196°C -, $[(\text{CF}_3)_2\text{C=N-S}]_2$ und $[(\text{CF}_3)_2\text{C=N}]_2\text{S}$ in der -78°C -Falle kondensieren. Da die Kristalle noch verunreinigt sind, werden sie bei Zimmertemperatur in einen eisgekühlten Kolben sublimiert.

Ausbeute: 1,4 g = 3,7 mmol = 11,7 %

Schmelzpunkt: 44°C , nicht korrigiert

IR-Spektrum:

3460 (m), 1490 (m), 1285 (m-s), 1250 (vs), 1233 (vs), 1180 (m-s), 1016 (m), 953 (m-s), 721 (m-s), 705 (m-s), 541 (m)

Raman-Spektrum:

3460 (w), 1320 (w), 1280 (m, br), 1225 (m, br), 1085 (s), 1025 (s), 823 (m), 760 (s), 575 (m),
550 (w), 520 (w), 480 (w), 408 (m), 345 (m), 400 (s), 380 (s), 170 (m - s), 145 (m)

^{19}F -NMR:	$\delta = -79,95$	
^{13}C -NMR:	$\delta (\text{CF}_3) = 120,5$ (q)	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 290 \text{ Hz}$
	$\delta \text{C}_{\text{Ring}} = 69,8$ (sept)	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 32,5 \text{ Hz}$
^1H -NMR:	$\delta = 3,45$ (s)	

Massenspektrum:

m/e	Fragment	%
356	$\text{M}^+ - \text{F}$	4
306	$\text{M}^+ - \text{CF}_3$	100
287	$\text{M}^+ - \text{CF}_4$	1,7
261	$\text{M}^+ - \text{CF}_3 - \text{FCN}$	1,7
237	$\text{M}^+ - 2\text{CF}_3$	39
226	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NCCF}_2^+$	2,5
211	$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{NH})\text{NS}^+$	9,2
196	$(\text{CF}_3)_2\text{CNS}^+$	9,2
191	$(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CN}_2\text{S}^+$	4
164	$(\text{CF}_3)_2\text{CN}^+$	4
116	CF_3NSH^+	12,5
97	F_2CNSH^+	1,7
96	CF_3CNH^+	35
76	F_2CCN^+	4
69	CF_3^+	4,2
50	CF_2^+	4
47	HNS^+	40
46	SN^+	70,8

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{HF}_{12}\text{N}_3\text{S}$ $M = 375, 14 \text{ g/mol}^{-1}$

	% C	% H	% N	% S
ber.	19,2	0,27	11,2	8,55
gef.	19,1	0,3	11,6	8,9

4.3.6 Reaktion von $[(CF_3)_2C=N]_2S$ mit Cl_2

Zu 2 g (5,5 mmol) $[(CF_3)_2C=N]_2S$ in einer Glasbombe mit Teflonventil werden 1,0 g (14,1 mmol) getrocknetes Chlor kondensiert und das Gemisch 4 Tage auf 70°C erhitzt. Durch fraktionierende Kondensation können 2,1 g (4,9 mmol = 88,2%) $(CF_3)_2C(Cl)-N=S=N-C(Cl)(CF_3)_2$ isoliert und charakterisiert werden (IR/ ^{19}F -NMR) [63].

4.3.7 Reaktion von $[(CF_3)_2C=N]_2S$ mit $N_3S_3Cl_3$

Zu 1,5 g (4,2 mmol) $[(CF_3)_2C=N]_2S$ in einer Glasbombe mit Teflonventil werden, wie in 4.3.5 beschrieben, 1,5 g (7,3 mmol) $N_3S_3Cl_3$ gegeben. Dazu werden 5 ml getrocknetes n-Pentan kondensiert. Man erhitzt das Reaktionsgefäß anschließend 18 h auf 70°C. Durch fraktionierende Kondensation werden 1,2 g (2,8 mmol = 66 %) $(CF_3)_2C(Cl)-N=S=N-C(Cl)(CF_3)_2$ isoliert und IR- und ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifiziert [63].

4.3.8 Reaktion von $(CF_3)_2C(Cl)-N=S=N-C(Cl)(CF_3)_2$ mit NH_4Cl

Zu 0,5 g (9,3 mmol) NH_4Cl in einer Glasbombe mit Teflonventil werden 0,5 g (1,2 mmol) $(CF_3)_2C(Cl)-N=S=N-C(Cl)(CF_3)_2$ kondensiert und 18 h auf 100°C erhitzt. IR-spektroskopisch sind Spuren von HCl nachweisbar. ^{19}F -NMR-spektroskopisch kann eine geringe Menge $(CF_3)_2C=N-S-Cl$ nachgewiesen werden.

Wird die Reaktion statt mit NH_4Cl mit NH_3 durchgeführt, wird ein nicht zu trennendes Gemisch erhalten, in dem $\underline{\hspace{0.5cm}}$ nicht nachweisbar ist.

4.3.9 Reaktion von $(CF_3)_2C=NLi$ mit $N_2S_3Cl_2$

Zu 2,9 g (16 mmol) $(CF_3)_2C=NLi$ in einer Glasbombe mit Teflonventil werden 20 ml $CFCl_3$ als Lösemittel kondensiert. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur werden im Argongegenstrom 2,7 g (13 mmol) $N_2S_3Cl_2$ hinzugegeben. Man rührt 1 Woche bei +22°C und trennt das Produktgemisch durch fraktionierende Kondensation (-196°C, -120°C, -78°C). Das Lösemittel

kondensiert in der -196°C -Kühlfalle, während das Produktgemisch in der -78°C -Kühlfalle aufgefangen wird.

IR- und ^{19}F -NMR-spektroskopisch sind im Produktgemisch $[(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}]_2$ und $[(\text{CF}_3)_2\text{CN}]_2\text{NHS}$ (1) zu identifizieren. Das Verhältnis der beiden Verbindungen zueinander wird gaschromatographisch zu 5 : 1 zuungunsten von 1 bestimmt.

4.3.10 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit FSN unter Caesiumfluoridkatalyse

Zu 10,94 g (64 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ in einer Glasbombe mit Teflonventil werden 30 ml trockenes Methylenchlorid kondensiert. Bei Zimmertemperatur werden im Argongegenstrom ca. 0,2 g Caesiumfluorid in die Glasbombe gegeben. Nach dem Entgasen und Abkühlen auf -196°C werden 4,2 g (64 mmol) FSN hinzukondensiert. Die Glasbombe wird nach dem Schmelzen des Lösemittels unter kräftigem Rühren schnell auf $70 - 80^{\circ}\text{C}$ erhitzt und nach 18 h auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Das Reaktionsgemisch wird im dynamischen Feinvakuum fraktionierend kondensiert (1 große Kühlfalle, -196°C , 2 U-Rohrkühlfallen mit Teflonventil, beide -78°C). Das Produktgemisch befindet sich in den beiden U-Rohrfallen, das Lösemittel in der -196°C -Falle. Das Produktgemisch wird mittels präparativer Gaschromatographie getrennt; nach zweimaliger Reinigung können 0,2 g $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{S}-\text{N}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (2) isoliert werden.

Ausbeute: 1,5 %

Schmelzpunkt: -45°C , nicht korrigiert

IR:

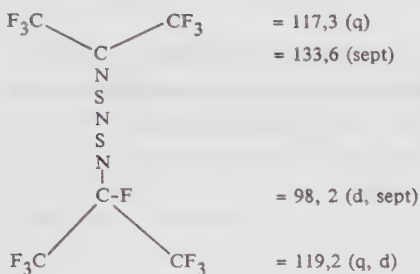
1622 (w), 1333 (m), 1240 (s), 1209 (s), 1188 (s), 1080 (m), 978 (s), 942 (w), 815 (w), 774 (w), 740 (m) 725 (s), 598 (w), 557 (w), 539 (w)

Raman:

1640 (m, br), 1340 (w), 1250 (w), 1210 (vw), 1095 (s), 948 (vs), 820 (w), 780 (s), 740 (m), 720 (w), 675 (w, br), 610 (w), 510 (w), 430 (w), 320 (w), 250 (w), 210 (m), 140 (w), 80 (m)

^{19}F -NMR:	δ $[(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-]$	=	$-67,00$ (s)
	δ $(\text{CF}_3, \text{isopropyl})$	=	$-79,7$ (d)
	δ $(\text{CF}, \text{isopropyl})$	=	$-137,5$ (sept)
	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$	=	$4,8$ Hz

^{13}C -NMR:



$$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 280,6 \text{ Hz}$$

$$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 38,8 \text{ Hz}$$

$$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 238,0 \text{ Hz}$$

$$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 35,7 \text{ Hz}$$

$$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 287,9 \text{ Hz}$$

$$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 31,9 \text{ Hz}$$

Massenspektrum:

m/e	Fragment	%
425	M^+	7
406	M^+-F	0,6
379	M^+-SN	0,3
356	M^+-CF_3	3
279	$\text{M}^+-\text{CF}_3-\text{CFNS}$	5
261	$\text{M}^+-(\text{CF}_3)_2\text{CFNS}^+$	38
215	$(\text{CF}_3)_2\text{CFNS}^+$	4
196	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}^+$	24
192	$(\text{CF}_3)\text{CFNSNS}^+$	6
146	CF_3CFNS^+	4
127	CF_3CNS^+	4
101	CF_3S^+	6
78	S_2N^+	26
69	CF_3^+	34
46	SN^+	100

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$ $M = 425,185 \text{ g/mol}$

	% C	% N	% S
ber.:	16,95	9,88	15,08
gef.:	16,8	9,1/11,1	16,0

Im Reaktionsgemisch sind ^{19}F -NMR- und massenspektroskopisch mittels GC-MS-Kopplung noch $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ nachweisbar.

4.3.11 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit FSN

In eine Glasbombe mit Teflonventil werden 1,7 g (7,2 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ und 1,5 g (23,1 mmol) FSN kondensiert und 18 h auf 140°C erhitzt. Durch fraktionierende Kondensation konnte $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ quantitativ zurückgewonnen werden.

4.3.12 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ mit FSN

In einer Glasbombe mit Teflonventil werden 5 g NaF getrocknet. Dazu werden 0,5 g (3 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ und 0,5 g (7,7 mmol) FSN kondensiert und 18 h auf ca. 70°C erhitzt. Durch fraktionierende Kondensation können die Edukte quantitativ zurückgewonnen werden.

4.3.13 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit $\text{F}_2\text{SN}=\text{C}(\text{O})\text{F}$

Zu 16 mmol $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ (2,9 g) in einer Glasbombe mit Teflonventil werden 2,1 g (16 mmol) $\text{F}_2\text{S}=\text{NC}(\text{O})\text{F}$ kondensiert und 24 h auf 70°C erhitzt.

Durch fraktionierende Kondensation werden 1,5 g (3,8 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ isoliert und ^{19}F -NMR-, IR- und massenspektroskopisch [46] identifiziert.

Ausbeute: 47 %

Als Nebenprodukte sind COF_2 + $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ + $\text{F}_2\text{SNC}(\text{O})\text{F}$ IR-spektroskopisch bzw. mittels GC-MS-Kopplung nachweisbar.

^{13}C -NMR-Daten von $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$:

$\delta = 98,5$ (d, q)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 247,0$ Hz
	$^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 36,2$ Hz
$\delta = 118,9$ (q, d)	$^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 31,6$ Hz
	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 288,3$ Hz

4.3.14 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NLi}$ mit $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$

Zu 2 g (10,5 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NLi}$ werden in einer Glasbombe mit Teflonventil 10 ml n-Pentan kondensiert. Im Argongegenstrom werden 0,9 g (11 mmol) $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ zugegeben und bei -30°C gerührt. Dabei entsteht eine orange zähe Flüssigkeit, die sich in n-Pentan oder CFCI_3 bei Zimmertemperatur in geringen Mengen löst. Versuche, diese Verbindung zu isolieren, führten zu teils heftigen Explosionen. Daher wurde auf eine weitere Bearbeitung dieses Systems verzichtet.

4.3.15 Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ mit FSN

In ein 10 o. 15 mm-NMR-Rohr werden 0,3 g (1,6 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$, 0,1 g (1,5 mmol) FSN und ca. 10 ml CH_2Cl_2 und CD_2Cl_2 als Lösemittel kondensiert. Die Reaktion wird sowohl ^{19}F -, ^{14}N - als auch ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 10 min Reaktionszeit sind ^{19}F -NMR-spektroskopisch folgende Signale zu beobachten:

δ	Zuordnung	
-38,1	CF_3SCF_3	[67]
-49,8	CF_3SSCF_3	[68]
-58,4	$\{(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NSN}\}?$	
-67,7	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$	[66]

Nach 18 h Reaktionszeit sind das Eduktsignal und das Signal bei -58,4 ppm annähernd verschwunden, während das Signal des $(\text{CF}_3)_2\text{S}$ intensitätsstärker geworden ist. Nach 18 h sind nur noch $(\text{CF}_3)_2\text{S}$, CF_3SSCF_3 und HF/SiF_4 ^{19}F -NMR-spektroskopisch zu identifizieren.

Die ^{14}N -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion ergibt folgende Signale nach 10 min:

δ	Zuordnung
-350,6	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$
-130,7	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{S}=\text{N}^{\bullet}?$
+196,8	$(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{S}\equiv\text{N}^{\bullet}?$

Nach 18 h sind in der verdünnten Lösung nur noch folgende Signale meßbar:

δ	Zuordnung	
-45,5	?	
-69,8	N ₂	[69]
-254,0	S ₄ N ₄	[70]
-332,0	NH ₄ ⁺	[71]

¹H-NMR-spektroskopisch ist nur bei 11,4 ppm ein Signal zu finden, welches HF zugeordnet wird.

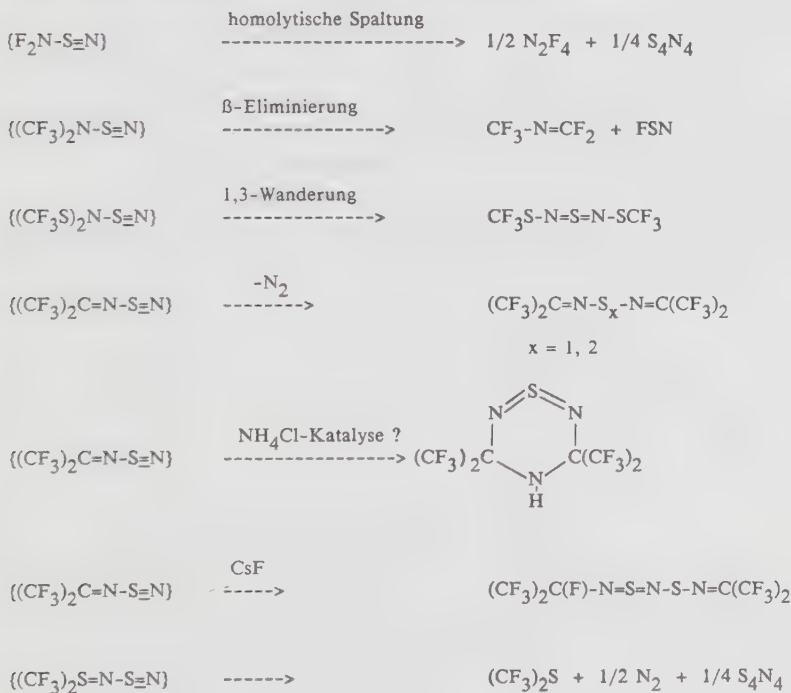
Die massenspektroskopische Untersuchung des Feststoffes bestätigt die Bildung von S₄N₄. Daneben kann noch S₈ nachgewiesen werden. Mit Hilfe der GC-MS-Kopplung sind in der Lösung neben (CF₃)₂S noch Spuren von CF₃SSCF₃ nachweisbar. IR-spektroskopisch ist die Bildung von NH₄-Ionen zu bestätigen. Die Zersetzung der Zwischenstufe ist nicht vom Vorhandensein von HF abhängig, da das gleiche gasförmige Produkt auch bei Verwendung von KF als HF-Fänger nachweisbar ist.

Eine schwingungsspektroskopische Identifizierung der Zwischenstufe gelang nicht, da die Löslichkeit in CH₂Cl₂, CHCl₃, n-Pentan und CFCl₃ zu gering war, um IR-Banden eindeutig zuzuordnen. Die Aufnahme eines Ramanspektrums konnte aufgrund starker Fluoreszenz nicht erfolgen.

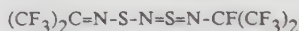
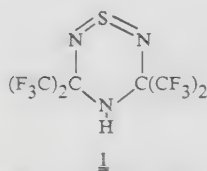
5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue, stark vereinfachte Synthese des FSN vorgestellt. Diese Darstellungsmethode zeigt die Analogie zwischen $\text{Cl-C}\equiv\text{N}$ und $\text{(Cl-S}\equiv\text{N)}$, wie aufgrund der Schwefel(IV)-Kohlenstoff-Analogie zu erwarten ist [6]. FSN wird NMR- und schwingungsspektroskopisch vollständig charakterisiert.

Vom FSN, $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ und $\text{F}_2\text{S=NC(O)F}$ werden Reaktionen mit elektronegativ substituierten Stickstoffmolekülen beschrieben. Dabei werden unterschiedliche Zersetzungsmechanismen der angenommenen intermediären N-Thiazyilverbindungen vorgeschlagen:



Die vorgeschlagenen Mechanismen werden diskutiert und mit in der Literatur beschriebenen Mechanismen verglichen. Folgende Verbindungen werden vollständig charakterisiert:



2

Für die vorgeschlagene Zwischenstufe $\{(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{S}=\text{N}\}$ liegen ^{19}F - als auch ^{14}N -NMR-spektroskopische Indizien vor. Der Zerfall zu $(\text{CF}_3)_2\text{S}$, N_2 und S_4N_4 spricht ebenso für die vorgeschlagene Struktur.

Schwingungsspektroskopische Daten können nicht angegeben werden, da die Isolierung der Zwischenstufe aufgrund der Explosivität nicht gelang.

Für die Stabilisierung der N-Thiazylverbindungen ist nicht die Elektronegativität der Substituenten entscheidend, sondern auch die Hemmung von Folgereaktionen. Die Reaktivität von FSN ist erstaunlich gering und mit der des $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ vergleichbar.

$\text{F}_2\text{S}=\text{NC}(\text{O})\text{F}$ reagiert mit $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}]_2\text{Hg}$ unter COF_2 -Abspaltung analog zum FSN zum bekannten $\text{CF}_3\text{SNSNSCF}_3$ [80], mit $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ bildet sich $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, welches ebenso bei der Reaktion mit SF_4 entsteht [45, 46].

6 Literaturverzeichnis

- [1] O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, *Naturwissenschaften* 42, 44 (1955);
Z. Anorg. Allg. Chem. 279, 28 (1955);
O. Glemser, H. Schroeder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 284, 97 (1956).
- [2] O. Glemser, H. Perl, *Naturwissenschaften* 48, 620 (1961).
- [3] R. L. Patton, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 9, 1079 (1970).
- [4] S. C. Peake, H. J. Downs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 859.
- [5] A. Haas, *Chemiker Ztg.* 106, 239 (1982).
- [6] A. Haas, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 28, 167 (1984);
A. Haas, *J. Fluorine Chem.* 23, 410 (1983).
- [7] a) A. Haas, C. Klare, *J. Fluorine Chem.* 22, 128 (1985).
b) C. Klare, Dissertation, Bochum, 1984.
- [8] a) H. J. Emeléus, R. J. Poulet, *J. Fluorine Chem.* 1, 13 (1971/72).
b) G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, R. Anderskewitz, M. Niemeyer,
J. Fluorine Chem. 34, 46 (1986).
- [9] O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* 97, 1704 (1964).
- [10] R. Hoppenheit, R. Mews, *Chem. Ber.* 118, 4276 (1985).
- [11] D. J. Brauer, A. Haas, K. E. Peterman, M. Rieland, *Chimia* 40, 99 (1986).
- [12] C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* 25, 2016 (1960).
- [13] J. D. Cameron, B. W. Tattershall, *Angew. Chem.* 87, 208 (1975).
- [14] F. S. Fawcett, R. D. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2576 (1964).
- [15] H. J. Callomon, H. W. Thompson, F. A. Anderson, B. Bak, *J. Chem. Soc.* 1953, 3709.
- [16] O. Glemser, H. Richert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 307, 313 (1961).
- [17] O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* 97, 1704 (1964).
- [18] R. Appel, E. Laßmann, *Chem. Ber.* 104, 2246 (1971).
- [19] A. F. Clifford, C. S. Kobayashi, J. H. Stanton, Abstract of paper presented before the Symposium on Covalent Inorganic Fluorine compounds, 148th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., Sept. 1, 1964; zitiert in [20].
- [20] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* 5, 1787 (1966).
- [21] O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 102, 1523 (1969); R. Mews, K. Keller, O. Glemser, *Inorganic Synth.* 24, 16 (1986).
- [22] A. Apflett, A. J. Banister, D. Biron, A. G. Kendrick, J. Passmore, M. Shriver, M. Stojanac, *Inorg. Chem.* 25, 4451 (1986).

- [23] A. J. Banister, R. G. Hey, J. Passmore, M. N. Sudheendra Rao, J. Fluorine Chem. 21, 429 (1982).
- [24] W. L. Jolly, K. D. Maguire, Inorganic Synth. 2, 102 (1967).
- [25] W. L. Jolly, K. D. Maguire, D. Rabinovich, Inorg. Chem. 2, 1304 (1963).
- [26] a.) J. E. Huheey, J. Phys. Chem. 69, 3284 (1965).
b.) K.O.Christe, J. Fluorine Chem. 35, 621 (1987)
- [27] E. A. Lawton, D. Pilipovich, R. D. Wilson, Inorg. Chem. 4, 118 (1965).
- [28] P. Dawson, M. M. Hargreave, G. R. Wilkinson, Spektrochim. Acta 31A, 1055 (1975).
- [29] B. L. McGaw, J. A. Ibers, J. Chem. Phys. 39, 2677 (1963).
- [30] H. E. Dubb, R. C. Greenough, E. C. Curtis, Inorg. Chem. 4, 648 (1965).
- [31] R. A. DeMarco, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 10, 911 (1971).
- [32] W. Maya, D. Pilipovich, M. G. Warner, R. D. Wilson, K. O. Christe, Inorg. Chem. 22, 810 (1983).
- [33] W. H. Graham, J. P. Freeman, J. Org. Chem. 34, 2589 (1969).
- [34] O. Glemser, R. Mews, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 333 (1972).
- [35] R. Mews, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 19, 185 (1976).
- [36] H. J. Emeléus, G. L. Hurst, J. Chem. Soc. 1964, 396.
- [37] K. Westeppe, Diplomarbeit, Bochum 1981.
- [38] A. Haas, R. Walz, Chem. Ber. 118, 3248 (1985).
- [39] A. Golloch, M. Kuss, Z. Naturforsch. 27b, 1280 (1972).
- [40] A. Haas, K. Tebbe, Z. Naturforsch. 39b, 897 (1984).
- [41] A. J. Banister, MTP International Review of Science, Inorg. Chem. Series 2, Vol. 3. S. 41.
- [42] A. J. Banister, J. A. Durrant, J. S. Padley, K. Wade, J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 1415 (1979).
- [43] G. G. Alange, A. J. Banister, B. Bell, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2399 (1972).
- [44] M. Villena-Blanco, W. L. Jolly, Inorg. Synth. 2, 98 (1967).
- [45] R. F. Swindell, J. M. Shreeve, Chem. Commun. 1272 (1971).
- [46] R. F. Swindell, J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. 94, 5713 (1972).
- [47] O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, Chem. Ber. 102, 1523 (1969).
- [48] O. Glemser, S. P. v. Halasz, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 393 (1969).
- [49] W. Bludßus, R. Mews, O. Glemser, G. G. Alange, Isr. J. Chem. 17, 137 (1978).
- [50] A. Waterfeld, W. Bludßus, R. Mews, O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. 464, 268 (1980).
- [51] R. F. Swindell, J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem. 2, 191 (1972/73).
- [52] A. Haas, T. Mischo, Chimia 41, 344 (1987).

- [53] W. BludBus, R. Mews, Chem. Ber. 114, 1539 (1981).
- [54] T. Abe, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 19, 3063 (1980).
- [55] S. D. Morse, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 17, 2169 (1978).
- [56] W. Isenberg, Dissertation, Göttingen 1984.
- [57] G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, Angew. Chem. 95, 753 (1983); Angew. Chem. Suppl. 1983, 945.
- [58] O. Glemser, H. Richert, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 328 (1961).
- [59] K. V. Miller, W. C. Emken, L. C. Duncan, J. Fluor. Chem. 26, 125 (1984).
- [60] O. Glemser, R. Mews, Angew. Chem. 92, 904 (1980).
- [61] M. Schindler, J. Chem. Phys. in Druck.
- [62] R. F. Swindell, D. P. Babb, T. J. Ouellette, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 11, 242 (1972).
- [63] S. G. Metcalf, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 11, 1631 (1972).
- [64] K. Burger, F. Hein, J. Firl, Z. Naturforsch. 37b, 361 (1982).
- [65] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie; Stuttgart, New-York; Thieme, 1984.
- [66] S. D. Morse, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 16, 33 (1977).
- [67] A. Haas, D. V. Oh, Chem. Ber. 102, 77 (1969).
- [68] F. Seel, W. Gombler, Angew. Chem. 81, 789 (1965).
- [69] M. Willert-Porada, Dissertation, Bochum 1983.
- [70] T. Chivers, R. T. Oakley, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, Inorg. Chem. 20, 914 (1981).
- [71] J. Mason, Chemical Reviews 81, 205 (1981).
- [72] G. C. Levy, R. L. Lichter, Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, John Wiley & Sons, 1979.
- [73] M. Schindler, J. Chem. Phys. in Druck.
- [74] W. J. Middleton, C. G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).
- [75] K. H. Flegler, A. Haas, Chemiker-Ztg. 100, 339 (1976).
- [76] J. A. Young, S. N. Tsoukalas, R. D. Dresdner, J. Am. Chem. Soc. 80, 3604 (1958).
- [77] A. F. Clifford, C. S. Kobayashi, Inorg. Chem. 4, 571 (1965).
- [78] C. O. Parker, J. P. Freeman, Inorg. Synth. 12, 307 (1970).
- [79] E. A. Lawton, J. Q. Weber, J. Am. Chem. Soc. 85, 3595 (1963).
- [80] A. Haas, P. Schott, Chem. Ber. 101, 3407 (1968).
- [81] G. L. Hurst, Dissertation, Cambridge, England 1963.
- [82] J. H. Noggle, J. D. Baldeschwider, J. Chem. Phys. 37, 182 (1962).
- [83] A. Oskam, R. Elst, J. C. Duinker, Spektrochim. Acta A26, 2021 (1970).

- [84] D. F. Koster, F. A. Miller, *Spektrochim. Acta* A24, 1487 (1968).
- [85] I. S. Butler, T. Sawai, *Can. J. Chem.* 55, 3838 (1977).
- [86] A. Turowski, R. Appel, W. Sawodny, K. Molt, *J. Mol. Struct.* 48, 313 (1978).
- [87] R. Steudel, *Z. Naturforsch.* 36A, 850 (1981).

Lebenslauf

Name	Matthias Rieland
Geburtsdatum	20.02.1958
Geburtsort	Siegen
Eltern	Dr. med. Fritz Rieland Dr. med. Rosemarie Rieland, geb. Struck
Familienstand	ledig
Schulausbildung	
April 1964 - Aug. 1967	Grundschule in Siegen-Weidenau
Sept. 1967 - Juni 1976	Städt. Gymnasium am Löhrtor in Siegen
24. Juni 1976	Abitur
Wehrdienst	
Okt. 1976 - Sept. 1978	Wehrdienst als Soldat auf Zeit in Wuppertal
Studium	
Oktober 1978	Immatrikulation an der Universität Dortmund im Fach Chemietechnik
Oktober 1979	Wechsel des Studienfachs: Beginn des Chemiestudiums an der Universität Dortmund
23. April 1981	Diplomvorprüfung
28. Sept. 1984	Diplomhauptprüfung
Januar 1985	Beginn der Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Dr. mult. A. Haas am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an der Ruhr-Universität Bochum
Feb. 1985 - Juli 1987	Stipendiat der Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie

